

Skript zur Vorlesung Anorganische Chemie I

Educational Material

Author(s):

Nesper, Reinhard Friedrich; [Grütmacher, Hansjörg](#) 

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004325666>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Skript zur Vorlesung Anorganische Chemie I

Prof. R. Nesper / Prof. H. Grützmacher

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Zur Geschichte der Chemie	9
1.2	Gewöhnlich – ungewöhnlich	10
2	Atomarer Aufbau	14
2.1	Elektronenzustände der Atome	14
2.1.1	Das Wasserstoffatom	20
2.2	Zum Elektronenspin	27
2.3	Das Auffüllen der Elektronenzustände im Periodensystem	28
2.4	Ionen — Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme	29
2.4.1	Kationen – Elektronenabgabe	29
2.4.2	Anionen – Elektronenaufnahme	31
2.4.3	Abschirmung – effektive Kernladung	33
2.4.4	Slater–Orbitale	34
2.4.5	Auswirkungen der Abschirmung	36
2.5	Oxidationszahl und Valenz	37
2.5.1	Bestimmung der Oxidationszahl	39
3	Ionenbindung und Ionenverbindungen	40
3.1	Eigenschaften	40
3.2	Kugelpackungen	41
3.2.1	Lücken in dichtesten Kugelpackungen	43
3.3	Einfache Kristallstrukturen von AB–Ionenverbindungen	44
3.3.1	Der Steinsalz–Typ	44
3.3.2	Der Caesiumchlorid–Typ	50

3.3.3	Der Zinkblende-Typ	51
3.3.4	Der Wurtzit-Typ	52
3.3.5	Der Nickelarsenit-Typ	53
3.4	Einfache Kristallstrukturen von AB_2 -Ionenverbindungen	55
3.4.1	Der Fluorit-Typ	55
3.4.2	Der Calciumcarbid-Typ	56
3.4.3	Der β -Cristobalit-Typ	57
3.4.4	Der Rutil-Typ	58
3.5	Born - Haber - Kreisprozess	59
3.6	Ionenradien	59
3.6.1	Thermochemische Radien	60
3.6.2	Generelle Trends	61
3.7	Fehlordnung und Beweglichkeit	65
3.7.1	Fehlordnung	65
3.7.2	Ionenleitung	66
3.7.3	Anwendungen der Ionenleitung	68
4	Zwischen ionischer und kovalenter Bindung	70
4.1	Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen	70
4.2	Auswirkungen der Polarisierung	78
4.2.1	Fajans-Regel	78
4.2.2	Lösungseffekte	80
4.3	Säuren und Basen	85
4.4	Qualitative Konzepte	86
4.5	Acidität und Basizität	87
4.5.1	Halbquantitative Säure-Base-Konzepte	88
4.6	Elektronegativitäten (EN) - χ	95
4.6.1	Elektronegativitäten nach Pauling	95
4.6.2	Elektronegativitäten nach Allred und Rochow	96
4.6.3	Elektronegativitäten nach Mulliken	97
4.6.4	Elektronegativitäten nach Mulliken und Jaffé	98
4.6.5	Zum Gebrauch von Elektronegativitäten	100
4.6.6	Zu wählendes System von Elektronegativität	101
5	Kovalente Bindung	104
5.1	Valenzstruktur-Theorie - VB-Theorie	105
5.1.1	VSEPR-Theorie - Valence-Shell-Elektron-Pair-Repulsion	110
5.2	Iod, Iodhalogenide und Polyiodide	113

5.3	Edelgasverbindungen	116
5.4	Bedingungen zur Erzeugung höchster Oxidationszahlen	118
5.5	Relativistische Effekte bei schweren Elementen	119
5.6	Strukturen der Pnictide (E15)	121
5.6.1	Strukturen der Chalcogene (E16)	124
5.7	Verbindungen mit gemischter Valenz	125
5.8	Supraleitung	125
6	Molekülorbitaltheorie	128
6.1	Grundsätzliches	128
6.1.1	Beziehung zur VB-Theorie	130
6.2	Orbital-Wechselwirkung	131
6.2.1	Überlappung	131
6.2.2	Arten der Orbital-Wechselwirkung	131
6.3	Zweiatomige Moleküle	135
6.3.1	He ₂ -Moleküle	135
6.3.2	Li ₂ und Be ₂	135
6.3.3	O ₂ -Moleküle	136
6.4	Leichtere zweiatomige Moleküle	137
6.4.1	Orbital-Wechselwirkung	141
6.5	Methan	146
6.5.1	Zum Isolobalkonzept	147
6.6	Grössere Moleküle	148
6.6.1	Koordinationszahl 2	148
6.6.2	Koordinationszahl 3	149
6.6.3	H₃ – linear	149
6.6.4	H ₃ – gewinkelt	151
6.6.5	Gewichtsfaktoren	152
6.6.6	Genauere Analyse der Energieverteilung	153
6.6.7	Vergleich der H₃ -Anordnungen	154
6.7	BeH₂	154
6.7.1	BeH₂ linear	155
6.7.2	BeH ₂ gewinkelt	156
6.7.3	Übergänge – Reaktionen	158
6.8	Elektronenmangel- und Clusterverbindungen	160
6.8.1	Wadesche Regeln	160
6.8.2	Metallclusterverbindungen	163
6.8.3	Carboxylatkomplexe	164

6.8.4	Carbonylkomplexe	166
6.8.5	Darstellung von Carbonylverbindungen	166
6.8.6	Carbonylcluster-Verbindungen	166
6.8.7	Halogencluster-Verbindungen	167
6.8.8	Oktaedercluster und Chevrelphasen	167
6.8.9	Schwächere Bindungen	168
7	Elektronische Übergänge – Farben	169
7.1	Einfluss der Elektronenkonfiguration	169
7.2	Übergangsmetallkomplexe	170
7.2.1	Anorganische Farbpigmente	171
7.3	Liganden- und Kristallfeldtheorie	171
7.3.1	Ligandenfeldaufspaltungsenergie	176
7.3.2	Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE	177
7.3.3	Paarbildungsenergie und Ligandenfeldstärke	179
7.3.4	Konkurrenz von Oktaeder- und Tetraederkoordination	182
7.3.5	Quadratisch planare Anordnung	182
7.3.6	Jahn-Teller-Theorem	183
7.3.7	Gitterenergie und Ionenradien	184
7.4	Spinelle und Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie	185
7.4.1	Spinellstruktur	185

Abbildungsverzeichnis

1	Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit	16
2	Bildliche Representationen von Darstellungen der Kugelgruppe	18
3	Elektronenzustände beim Wasserstoffatom	20
4	Elektronenübergänge im Atom und angeregte Zustände	21
5	Die radiale Wellenfunktion R_{nl} und davon abgeleitete Größen	22
6	Die radiale Elektronendichte	22
7	Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit	23
8	Radialer Anteil der Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms . .	24
9	Darstellungen der Elektronendichte	26
10	Elektronenauffüllschema	30
11	Strukturen der Stickstoffoxide	39
12	Baueinheiten in Kristallstrukturen	41
13	Hexagonale Anordnung der dichtesten Kugelpackung	41
14	Raumerfüllung für die kdp	42
15	AB-Struktur im Steinsalz	44
16	Steinsalzstruktur	47
17	Der Caesiumchlorid-Typ	50
18	Der Zinkblende-Typ	51
19	Der Wurzit-Typ	52
20	Der Nickelarsenit-Typ	53
21	Der Fluorit-Typ	55
22	Der Calciumcarbid-Typ	56
23	Elementarzelle von β -Cristobalit	57
24	Der Rutil-Typ	58
25	Zur Berechnung der Grenzradienquotienten r_M/r_X	64
26	Verschiedene Punktfehler in NaCl	66
27	Erhöhung der Ionenleitfähigkeit durch Defekte	67
28	Ionenleitfähiges AgI	67
29	Der Ionenleiter Rubidium-Silber-Iodid	68
30	Die Na-S -Batterie	70
33	Oktaederschichten im CdI ₂ - und CdCl ₂ -Typ.	71
34	Das CdCl ₂	72
35	Hexagonale Struktur des CdI ₂	73
36	Einfluss der Polarisierung auf die Kristallstruktur	74
37	Strukturen von CdO ₂ , PbCl ₂ und PtCl ₂	74
31	Einige gute feste Ionenleiter	76

32	Vergleich einiger Batteriesysteme	77
38	Polarisation in chemischen Bindungen	78
39	Hydratisierungsenergien	83
40	Lösungswärme eines Salzes	84
41	Freie Lösungsenergie eines Salzes	84
42	Sterische Hinderung in substituierten Aminen.	85
43	Bestimmung der Kovalenzradien aus Elementstrukturen	97
44	Effektiver Ladungsübertrag und Elektronegativität	99
45	Beziehung Ionisierungsenergie / Elektronenaffinität	100
46	Stärke der homoatomaren chemischen Bindung	104
47	Das Methanmolekül	106
48	Hybridorbitale	107
49	Symmetriegerechte Orbitale	108
50	Beispiele zum Platzbedarf von Elektronenpaaren	111
51	Berri-Pseudo-Rotation	112
52	Struktur von Iod	113
53	Die Polyiodidbildung tritt sehr ausgeprägt auf	115
54	Die Chlathratstruktur	116
55	Relativistischer Effekt der s-Elektronen	120
56	Schwarzer Phosphor, die stabile Modifikation des Elements	122
57	α -As-Struktur in Arsen, Antimon und Bismut	123
58	α -Polonium-Struktur (links) und Se_8 -Struktur	124
59	Der Hochtemperatursupraleiter CaTiO_3 (ABO_3)	126
60	Überstrukturen des Perowskit-Typs	127
62	Anordnung von Atomorbitalen.	133
61	Symmetrie von Molekülorbitalen.	134
63	Konturendiagramme für N_2	139
64	Elektronenverteilung für N_2 im Grundzustand	140
65	Elektronendichtekurven für H_2 und Li_2	144
66	Elektronendichtekurven für Orbitale des O_2 -Moleküls.	144
67	Profile der Gesamtladungsdichte für einfache Moleküle.	145
68	Energieverteilung für das lineare H_3 Molekül	150
69	Energieverteilung der Eigenwerte	152
70	H_3 – linear	153
71	H_3 – gewinkelt	153
72	Vergleich der H_3 -Anordnungen	154
73	Energieniveau-Diagramm	158
74	<i>Walsh-Diagramm</i> für Winkeländerungen in BeH_2	158

75	Energieänderung bei der Biegung der linearen AH_2 -Struktur . . .	159
76	Diboran B_2H_6	160
77	Polyeder mit Dreiecksflächen	161
78	Zusammenhang zwischen strukturhomologen Boranen	162
79	Metallclusterion des $Re_2Cl_8^{2-}$	163
80	Der Cluster $Re_3Cl_{12}^{3-}$	165
81	$(R_3P)_4Mo_4Cl_8$	167
82	Nb_6Cl_{14}	168
83	Der Supraleiter $Pb[Mo_6S_8]$	169
85	Gedankenexperiment zur Aufspaltung der d -Orbitale	171
84	Räumliche Anordnung der fünf d -Orbitale.	172
86	Aufspaltung der d -Orbitale	174
87	Aufspaltung der d -Orbitale	175
88	Beziehung Paarbildungsenergie – Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie	180
89	Besetzung von Energieniveaus in oktaedrischen Ligandenfeldern.	181
90	Übergang oktaedrisch - quadratisch planar	183
91	Beeinflussung der Energieniveaus durch tetragonale Verzerrung	184
92	Untergrundenergie	185
93	Der Spinzustand verändert den Ionenradius	185
94	Die Elementarzelle von Spinell mit 8 Formeleinheiten	186
95	Die Spinellstruktur (zwei Elementarzellen).	187

Tabellenverzeichnis

1	Quantenzahlen, Schalen und Orbitale	19
2	Radialanteile von wasserstoffartigen Orbitalen	23
3	Winkelabhängige Anteile von wasserstoffartigen Orbitalen	25
4	Elektronenauffüllschema der freien Atome	29
5	Gitterenergien der Alaklimetatthalogenide	48
6	Radienverhältnisse	65
7	Veränderung der Schmelzpunkte bei Änderung...	80
8	Löslichkeit von Silbersalzen	80
9	Übersicht über Säure–Base–Konzepte	86
10	Beispiele für Anwendungen der Säure- und Base-Parameter	90
11	Harte und weiche Säuren	93
12	Harte und weiche Basen	94
13	Elektronegativitätswerte für einige Gruppen	103
14	Beschreibung der Bindung in H_2	105
15	Flammenfarben von Elementen	169
16	Farben von Übergangsmetall–Dihalogeniden, MX_2	170
17	Farben von Übergangsmetall–Trihalogeniden, MX_3	170
18	Anorganische Farbpigmente	173
19	Oktaedersymmetrie	177
20	Tetraedersymmetrie	178
21	Paarbildungsenergie	179
22	Relative Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien (LFSE)	188
23	Kationenverteilung in Spinellen	189

Literatur

- J.E.HUHEEY, Anorganische Chemie, de Gruyter 1988
- Weiterführende Literatur
 - HOLLEMANN-WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter 1985
 - COTTON & WILKINSON, Anorganische Chemie, 4.Aufl. Verlag Chemie 1985
 - COTTON & WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, 5th Ed. Wiley 1988

1 Einleitung

1.1 Zur Geschichte der Chemie

v.30 000	v.Chr.	Feuer
20 000 - 10 000	v.Chr.	Bodenbearbeitung, Düngung
4 000	v.Chr.	Gebrauchsmetalle (Gold, Silber) Au, Ag (HgS) - Hg(Zinnober) Röstreaktionen Pb, Sn, Cu Bronze (Cu/Sn) delta-CuSn Bronze
3500	v.Chr.	Glas(Mesopotanien) Mumifizieren mit Na_2CO_3
2500	v.Chr.	Ledergerben Alaun+Galläpfel $\text{K Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Farben, Purpur (Schnecken), Alizarin Kosmetika, Salben, Öle
1700 - 1500	v.Chr.	Eisen/Stahl (Armenien)
1000	v.Chr.	Indigo-Färben
500	v.Chr.	Aristoteles 4 Elemente Luft-Feuer-Erde-Wasser

Danach beginnt eine starke Diversifizierung. Viele der chemischen Kenntnisse des Mittelalters gehen auf die Chinesen und die Araber zurück (Vorsilbe Al-, vgl. Alkohol, Aldehyd, etc.).

Die Anorganische Chemie ist die Chemie aller Elemente des Periodensystems (das Periodensystem wurde von Mendelejew und von L. Meyer 1869 unabhängig voneinander aufgestellt), von dessen 108 Elementen etwa 90 leichter zugänglich und nicht radioaktiv sind.

Dieser "Buchstabensatz der Sprache" Chemie ist, verglichen mit dem der Kernteilchen, noch relativ klein, und doch erlaubt er eine unübersehbare Zahl von Verbindungen.

In der Wissenschaft Chemie werden Buchstaben zu Worten (Molekülen) und zu Sätzen (chemische Systeme, Reaktionen) verknüpft. (Fast alles in der Natur ist in dieser oder ähnlicher Weise hierarchisch gegliedert).

Wie bei allen Sprachen muss man sich das “Sprachgefühl” erarbeiten, muss mit einfachen Zusammenhängen beginnen und erst später komplexere Feinheiten hinzufügen.

Hinzu kommt noch, dass die Verständigungssprachen praktisch abgeschlossen sind, während die Chemie, wie andere Wissenschaften auch, ständig erweitert werden muss. Das heisst, dass in der Wissenschaft das Lernen nie aufhört und dass das Verständnis wird immer mehr verfeinert wird. Dabei sollte der Überblick über das prinzipiell Machbare und über allfällige Grenzen nicht verloren gehen!

Herstellen jedenfalls kann man nichts, was nicht den Naturgesetzen genügt. Das sollte bei der heute vielfach drastischen Einteilung in Künstliches und Natürliches nie vergessen werden.

1.2 Gewöhnlich – ungewöhnlich

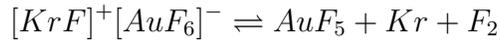
Den Begriff “ungewöhnlich” trifft man häufig in chemischen Lehrbüchern an. Er wird dabei in zweierlei Hinsicht benutzt:

- Etwas kommt selten vor.
- Etwas ist neu und bisher so nicht erwartet worden.

Im Rahmen dieser Vorlesung sollen die Kenntnisse über die Spielarten der chemischen Bindung und ihre Beschreibungen vertieft werden. Einiges, was vor nicht allzulanger Zeit als nicht existent bzw. ungewöhnlich galt, sei im folgenden kurz erwähnt:

BrO_4^-	Perbromat konnte erst kürzlich synthetisiert werden, Perchlorat und Periodat treten in der Natur auf! Warum?
$AsCl_5$	Arsenpentachlorid konnte erst kürzlich synthetisiert werden, PCl_5 und $SbCl_5$ sind leicht darstellbar! Warum?
SeO_3	Selentrioxid ist ein starkes Oxidationsmittel, SO_3 und TeO_3 jedoch nicht! Warum?
XeO_4	Edelgasverbindungen wurden zunächst für unmöglich gehalten, seit etwa 1950 systematisch postuliert, gesucht und erst 1962 entdeckt und als thermodynamisch stabil charakterisiert. Wie aber beschreibt man die chemische Bindung – Oktettaufweitung? XeO_4 und IO_4^- sind isoelektronisch, für die Perhalogenate braucht man auch keine Oktettaufweitung!
XeF_4	und IF_4^- sind auch isoelektronisch (gleiche Zahl von Valenzelektron).
	Mit einer einfachen Überlegung kann man die Zahl der Bindungen abschätzen:
$XeXe_4$	ist nicht gebunden – Edelgas
“ $XeXe_3F$ ”	1/2 Bindung
“ $XeXe_2F_2$ ”	1 Bindung
“ $XeXeF_3$ ”	1 1/2 Bindungen
XeF_4	2 Bindungen (insgesamt), aber 4 “Bindstriche”! Wie gebunden – mit/ohne d-Orbitale?
	Edelgasverbindungen sind gute Oxidationsmittel für die Synthese schwer zugänglicher Verbindungen

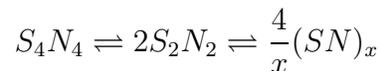




CsAu Ist kürzlich synthetisiert worden. Es ist eine ionische Verbindung die man als Cs^+Au^- formulieren muss!

Na^- entsteht durch exotherme Reaktion ($E_R=12.6$ kcal/mol !) z.B. als $Na^-[Na^+$ Crypt].

S_4N_4 ist ein anorganisches Polymer und ein metallischer Leiter, der so gut leitet wie Hg (bei tiefen Temperaturen \rightarrow Supraleiter).



Für das **Verständnis** von chemischen Verbindungen ist die Beziehung zwischen **Struktur, Elektronenstruktur und Eigenschaften** von fundamentaler Bedeutung.

Unter dem Begriff Elektronenstruktur versteht man alle Arten der chemischen Bindung:

- ionische Bindung,
- polare kovalente Bindung,
- kovalente Bindung,
- Einfachbindung (Zwei-Elektronen–Zwei-Zentrenbindung),
- Mehrfachbindung,
- Mehrzentren-Bindung,
- Grundzustand und angeregte Zustände.

Die verschiedenen Arten der chemischen Bindung werden im Verlauf der Vorlesung besprochen.

Das Verständnis solcher fachübergreifender Konzepte lässt die Grenzen zwischen einzelnen Fachgebieten wie Organischer, Physikalischer und Anorganischer Chemie verschwinden.

Die Untersuchung komplexer Systeme fordert ohnehin ein interdisziplinäres Forschen und Denken, wobei folgende wichtige Grenzgebiete zur Anorganischen Chemie genannt seien:

- Nanotechnologie: Konkurrenz für die Natur Solarkonversion, Nanoelektronik, -speicher, -schalter, etc.
- Biochemie: (Hämoglobin / Fe-Zentrum, Enzyme / Metall-Schwefel-Zentren in Proteinumgebung)
- Materialforschung : neue Materialien - neue/bessere Eigenschaften (z.B. Waschmittel / Phosphate \rightarrow Zeolithe; Hartstoffe / SiC , Si_3N_4 ; Supraleiter / Y,Ba,Cu,O)
- Energiespeicherung/Solarkonversion: (Batterien / NaS, Solarzellen)
- Katalyse : heterogen/homogen - nicht ohne Übergangsmetallkomplexe (\rightleftharpoons organ. Synthese; \rightleftharpoons Abgasreinigung / Pt)
- Physikalische Chemie : Thermodynamik, Kinetik,
- Theoretische Chemie : Elektronenstruktur, Modelling, Anregungen
- Umweltwissenschaften : Analytik, Aquatische Chemie, komplexe Systeme

Wichtige Gebiete der Anorganischen Chemie heute

- Bioanorganische Chemie
- Metallorganische Chemie und Katalyse
- Komplexchemie
- Clusterchemie
(Quantum Confinement / Strukturen zwischen Molekül u. Feststoff)

-
- Festkörperchemie
 - Anorganische Polymere und Hartstoffe
 - Plasma- u. Gasphasenchemie
 - Oberflächenprozesse
 - Analytik

2 Atomarer Aufbau

2.1 Elektronenzustände der Atome

Die Elektronenzustände der Atome sind geprägt durch die Kugelsymmetrie, d.h. durch ein kugelförmiges Potenzial. (In Molekülen und Polymeren oder Kristallen letztlich geht die Kugelsymmetrie immer verloren und wird durch eine andere ersetzt.)

Ψ , die sogenannte Wellenfunktion ist die komplette Beschreibung des elektronischen Systems

Ψ enthält damit auch die Information über die Energie

O (von Operator) ist eine andere Funktion, die man auf Ψ wirken lassen kann ($O\Psi$) und die dabei eine Information über das System Ψ herausprojiziert

(Ψ kann viele Eigenschaften haben, die man mit jeweils anderen Operatoren herausprojizieren kann). Der Energieoperator heisst Hamiltonoperator H , und er projiziert die Information über die Energie aus Ψ heraus:

$$H\Psi = E\Psi$$

Diese Beziehung heisst Schrödinger Gleichung. Um sie exakt zu lösen muss man H und Ψ genau kennen. Das ist nur für einfache Fälle (z.B. für Kugelsymmetrie und für ein einzelnes Elektron, also für das Wasserstoffatom) Möglich. In praktisch allen realen Systemen muss man die Lösung iterativ annähern.

$$H\Psi = E'\Psi' \longrightarrow H\Psi' = H''\Psi'' \text{ mit } \sum E'' < \sum E'$$

Dabei enthält E die Eigenwerte, d.h. die Energieniveaus der gequantelten Zustände von Ψ und Ψ' die Eigenfunktionen bzw. Orbitale derselben.

Die Energie des Elektrons in der Nähe eines (oder mehrerer) Atome besteht aus einem kinetischen und einem potentiellen Anteil wie bei einem harmonischen Oszillator:

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

Deshalb besteht auch der Hamiltonoperator aus den Operatoren für die kinetische und die potentielle Energie:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

Löst man die Schrödingergleichung für ein **Teilchen im Kasten** so kann das System mit einer Quantenzahl pro Dimension beschrieben werden:

- 1 dimensionaler Kasten — 1 Quantenzahl
- 2 dimensionaler Kasten — 2 Quantenzahlen
- 3 dimensionaler Kasten — 3 Quantenzahlen (n, l, m)

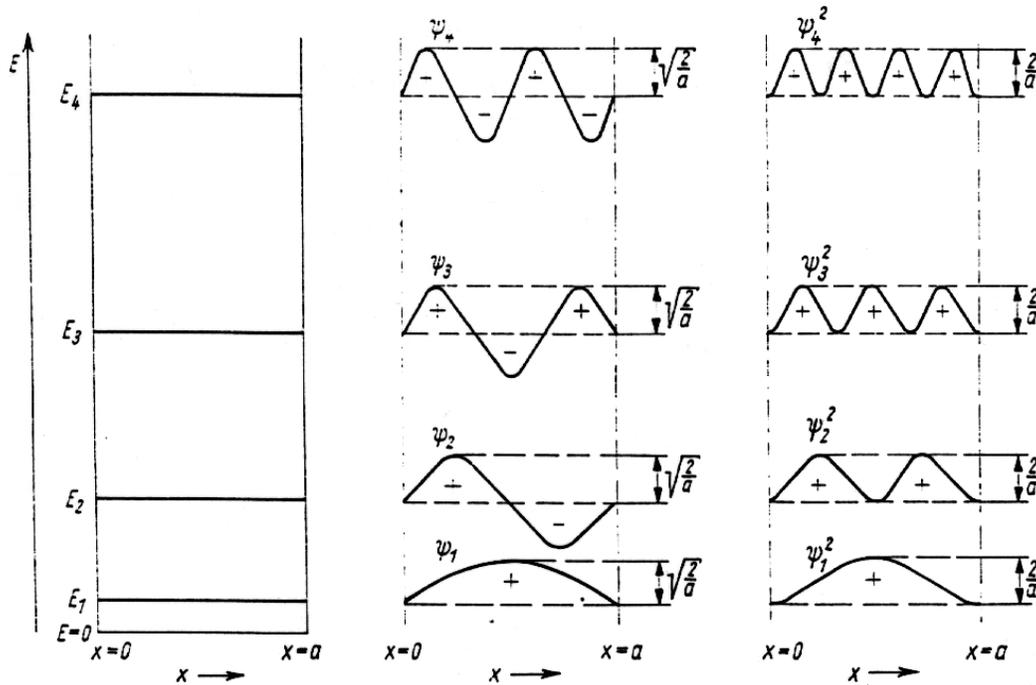


Abbildung 1: Die vier niedrigsten Energieeigenwerte und die zugehörigen Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für ein Elektron im Kastenpotenzial

Quantenzahlen kann man auch als Knotenzähler verstehen:

1s-Orbital — kein Knoten

2s-Orbital — 1 Knoten

3s-Orbital — 2 Knoten

Je mehr Knoten ein Orbital hat desto höher ist seine Energie – desto ungünstiger ist es.

Die **Lösungen der Schrödingergleichung im Kugelpotenzial** sind stark von der hohen Symmetrie geprägt. Die möglichen Verteilungen von Teilchen in einer Symmetrie heißen **Darstellungen der Symmetrie**. Die Kugelsymmetrie enthält unendlich viele Darstellungen:

2.1 Elektronenzustände der Atome

Darstellung	Entartung	n	l	Orbital
S	1	1,2,...	0	s
P	3	2,3,...	1	p
D	5	3,4,...	2	d
F	7	4,5,...	3	f
G	9	5,6,...	4	g
:	:	:	:	:
?	$2l+1$	n	l	?

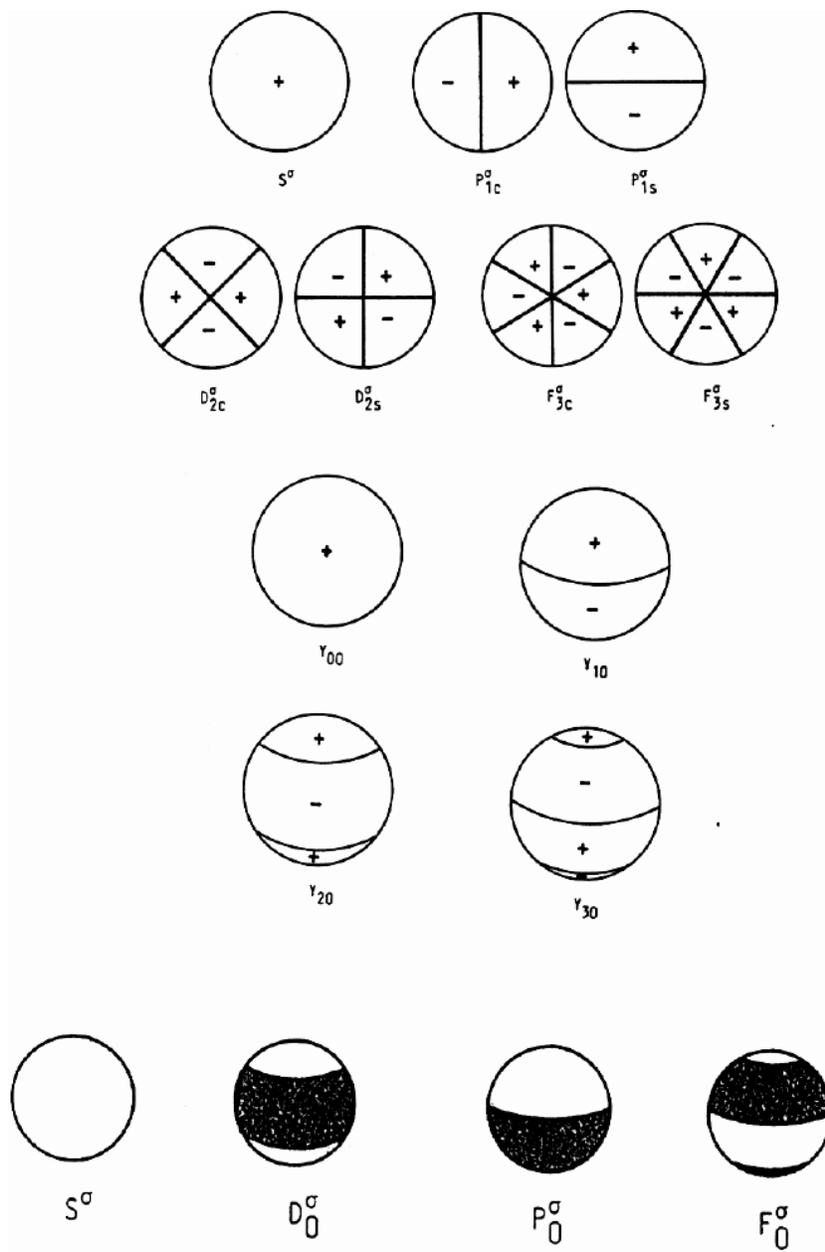


Abbildung 2: Bildliche Representationen von Darstellungen der Kugelgruppe

Die Elektronen müssen in den freien Atomen den Darstellungen der Ku-

gelsymmetrie genügen. Die Schrödingergleichung sortiert hier nur die energetische Abfolge der Darstellungen. Mit zunehmendem Radius der Hauptschale n können immer mehr Elektronen untergebracht werden, weil der zur Verfügung stehende Raum immer grösser wird. Damit können auch immer mehr unterschiedliche Darstellungen pro Hauptschale energetisch günstig und mit Elektronen besetzt sein. Alle **gefüllten und halbgefüllten** Haupt- und Unterschalen (Darstellungen) sind wieder **kugelsymmetrisch!**

(vgl. Edelgase, $Mn^{2+} - d^5$, $Eu^{2+} - f^7$, $Hg^{\pm 0}$)

Durch eine Zerlegung der Wellenfunktion nach den Quantenzahlen und in **radiale** sowie **winkelabhängige** Anteile werden die Orbitalfunktionen anschaulich:

$$\Psi(r, \delta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\delta, \phi)$$

mit r =Radius, θ, ϕ = Polar- bzw. Kugelkoordinaten, n =Hauptquantenzahl, l =Nebenquantenzahl und m =magnetische Quantenzahl.

Tabelle 1: Quantenzahlen, Schalen und Orbitale

Schale	Orbital	n	l	m_l
K	1s	1	0	0
L	2s	2	0	0
	2p	2	1	-1,0,+1
M	3s	3	0	0
	3p	3	1	-1,0,+1
	3d	3	2	-2,-1,0,+1,+2

- je kleiner n ist desto stabiler ist der Elektronenzustand;
- es gibt n Typen von Orbitalen;
- es gibt $2l + 1$ Orbitale von jedem Typ;
- die Radialfunktion hat $n-l-1$ Knoten;
- die winkelabhängige Teilfunktion hat l laterale Knoten;
- insgesamt hat jedes Orbital $n-1$ Knoten.

2.1.1 Das Wasserstoffatom

Beim Wasserstoffatom sind alle Elektronenzustände mit derselben Hauptquantenzahl praktisch entartet:

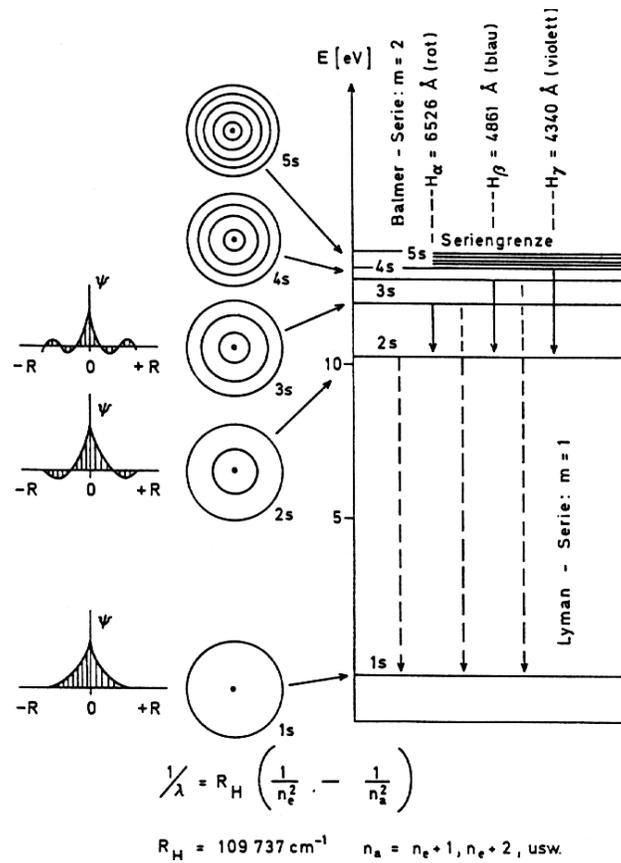


Abbildung 3: Elektronenzustände beim Wasserstoffatom

Die Eigenwerte sind über die Atomspektren messbar (\Rightarrow Elektronenübergänge im Atom, Anregungen):

H

Config.	Desig.	J	Level	Interval
1s	1s ¹ S	½	0.000	
2p	2s ¹ S	½	82258.007] 0.0354] 0.3651
2s		½	82258.942	
2p		1½	82259.272	
3p	3s ¹ S	½	97492.198] 0.010] 0.1082] 0.0361
3s		½	97492.208	
3p, 3d		1½	97492.306	
3d		2½	97492.342	
4p	4s ¹ S	½	102823.838] 0.004] 0.0456] 0.0152] 0.0076
4s		½	102823.839	
4p, 4d		1½	102823.881	
4d, 4f		2½	102823.896	
4f		3½	102823.904	
5p	5s ¹ S	½	105291.615] 0.002] 0.0233] 0.0078] 0.0039] 0.0024
5s		½	105291.617	
5p, 5d		1½	105291.638	
5d, 5f		2½	105291.640	
5f, 5g		3½	105291.650	
5g		4½	105291.682	
6p	6s ¹ S	½	106632.135] 0.001] 0.0136] 0.0048] 0.0022] 0.0014] 0.0009
6s		½	106632.136	
6p, 6d		1½	106632.148	
6d, 6f		2½	106632.152	
6f, 6g		3½	106632.155	
6g, 6h		4½	106632.156	
6h		5½	106632.157	

He I

Config.	Desig.	J	Level
1s ²	1s ¹ ¹ S	0	0 ± 15
1s 2s	2s ¹ S	1	159850.318
1s 2s	2s ¹ S	0	166271.70
1s 2p	2p ¹ P°	2	169081.111
		1	169081.189
		0	169082.185
1s 2p	2p ¹ P°	1	171129.148
1s 3s	3s ¹ S	1	183231.08
1s 3s	3s ¹ S	0	184850.06
1s 3p	3p ¹ P°	2	185558.92
		1	185559.056
		0	185559.277

Abbildung 4: Elektronenübergänge im Atom und angeregte Zustände

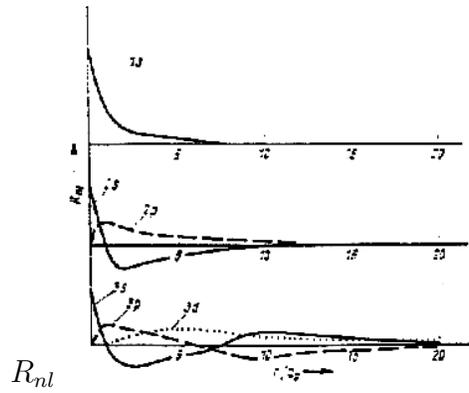


Abbildung 5: Die radiale Wellenfunktion R_{nl} und davon abgeleitete Größen

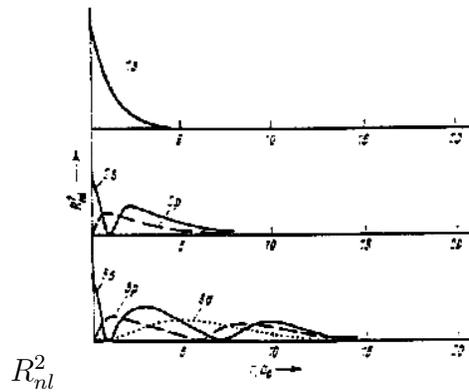
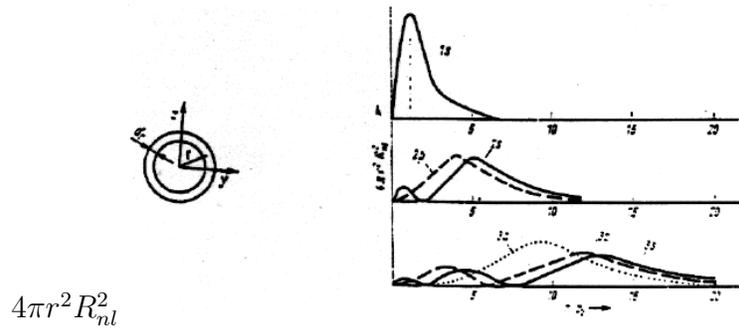


Abbildung 6: Die radiale Elektronendichte



$$4\pi r^2 R_{nl}^2$$

Abbildung 7: Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 2: Radialanteile von wasserstoffartigen Orbitalen

l	n	1	2	3
	0	$2e^{-\rho/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2 - \rho)e^{-\rho/2}$	$\frac{1}{9\sqrt{3}}(6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$
	1		$\frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\rho/2}$	$\frac{1}{9\sqrt{6}}(4\rho - \rho^2)e^{-\rho/2}$
	2			$\frac{1}{9\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/2}$

$$\rho = \frac{2Zr}{n \cdot a_0} \quad (Z = \text{Kernladung, } r = \text{Radius, } a_0 = \text{Bohrradius})$$

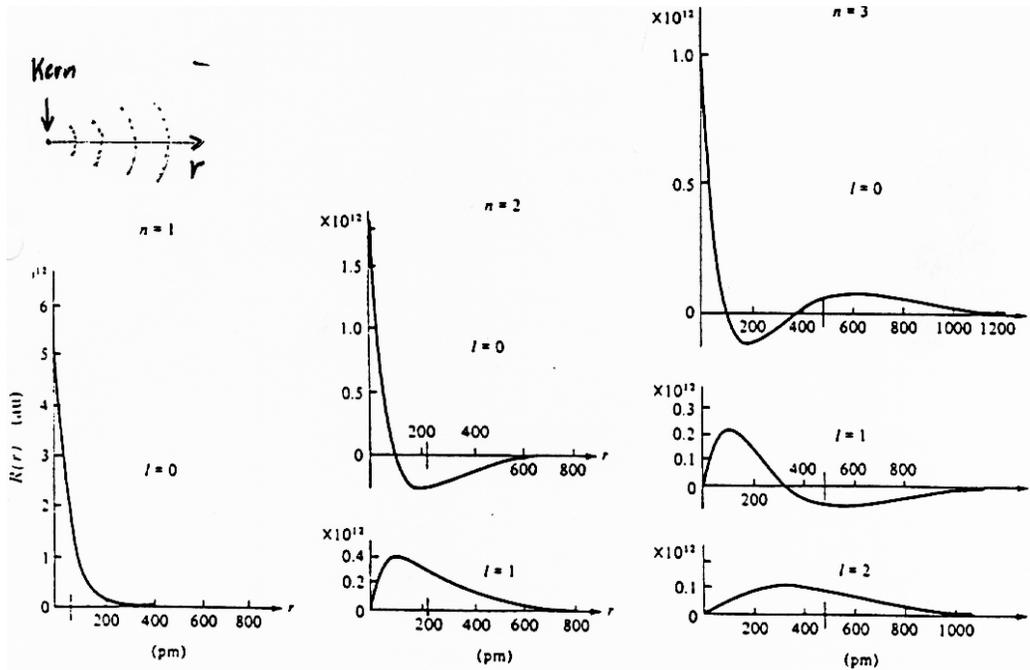
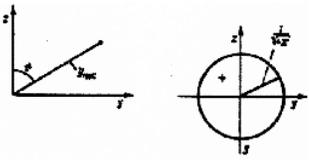
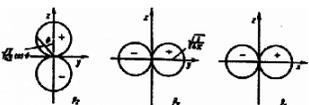
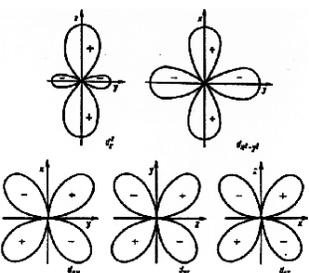


Abbildung 8: Radialer Anteil der Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms für $n = 1, 2, 3$

Aus G. Herzberg, "Atomic Spectra and Atomic Structure". Dover Publications. Inc., New York, 1944

Tabelle 3: Winkelabhängige Anteile von wasserstoffartigen Orbitalen

l	Y_{lm} (komplex)	Y_{lm} (real)	
0	$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$s = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
1	$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$ $Y_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$	$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} z$ $p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$ $= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} x$ $p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$ $= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} y$	
2	$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (2 \cos^2 \vartheta - 1)$ $Y_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin 2\vartheta e^{\pm i\varphi}$ $Y_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	$d_z^2 = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$ $= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$ $d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\vartheta \cos \varphi$ $= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} xz$ $d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\vartheta \sin \varphi$ $= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} yz$ $d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$ $= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2)$ $d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$ $= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} xy$	

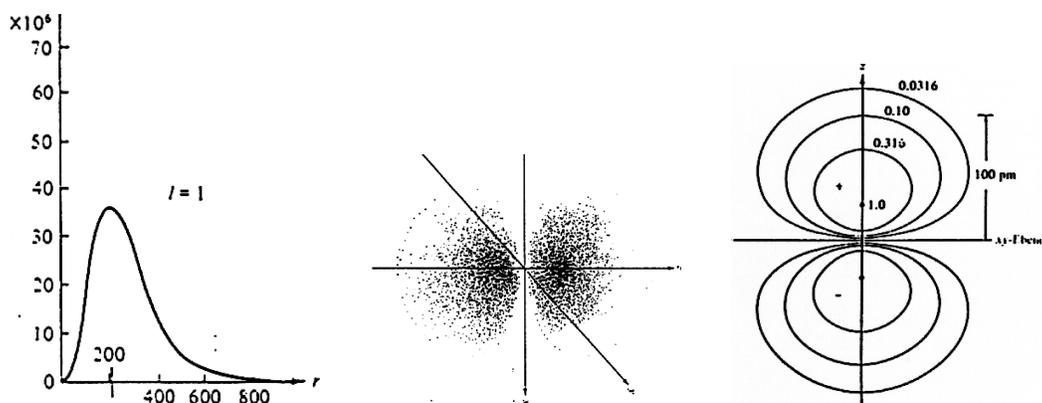


Abbildung 9: Darstellungen der Elektronendichte

2.2 Zum Elektronenspin

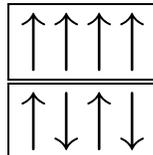
Den Eigendrehimpuls des Elektrons bezeichnet man als Spin, der den Betrag $s = \frac{1}{2}$ hat und zwei Orientierungen besitzen kann: $m_s = s, s-1$.

Die Drehbewegung des geladenen Teilchens erzeugt ein magnetisches Moment:

$$\mu_s = \frac{eh}{4\pi m} 2\sqrt{s(s+1)} = \mu_B 2\sqrt{s(s+1)}$$

Die Grösse $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} [\text{Am}^2]$ wird als *Bohrsches Magneton* (B.M.) bezeichnet. Im einfachsten Fall (wenn keine Spin-Bahn-Kopplung besteht) kann aus magnetischen Messungen direkt auf die Zahl der ungepaarten Elektronen in einer Verbindung geschlossen werden.

Sind in einem Atom oder Molekül mehrere Elektronen, so können sie sich in einer chemischen Bindung paaren (stabil über viele hundert Grad, Diamagnetismus) oder durch eine sogenannte *antiferromagnetische Kopplung* antiparallel ausrichten. (Werden die Spins mit steigender Temperatur schnell entkoppelt, so existiert der antiferromagnetische Ordnungszustand bei tiefen und Paramagnetismus bei hohen Temperaturen). Bleiben ein oder mehrere Elektronen ungepaart, so spricht man von Paramagnetismus (Spins sind im Magnetfeld im zeitlichen Mittel alle gleich ausgerichtet).



In jedem Fall gilt, dass jeder Elektronenzustand einen eindeutigen Satz von Quantenzahl hat. Das heisst, verschiedene Elektronenzustände müssen sich in mindestens einer Quantenzahl (n,l,m_l,s) unterscheiden.

2.3 Das Auffüllen der Elektronenzustände im Periodensystem

Die Symbolik zur Bezeichnung von Elektronenkonfigurationen (Elektronenverteilungen in Atomen und Ionen enthält :

- Hauptquantenzahl n
Symbol für den bzw. die höchsten besetzten Orbitalsätze (s, p, d, f) und
- Elektronenzahlen in den Orbitalsätzen N_e :

$$n(\text{Orbitalsatz})^{N_e} \text{ z.B. } 3d^8.$$

Beispiele:

- $He(1s^2)$,
- $B(1s^2 2s^2 2p^1)$
- $Fe^{2+}([Ar]3d^6 4s^0)$

Während das Auffüllen der Elektronenzahl bei den Hauptgruppenelementen einfach ist, gibt es bei den Übergangs- und bei den Seltenerdmetallen einige Unregelmässigkeiten:

Generell gilt für die neutralen d-Elemente die Elektronenkonfiguration

$$(n-1)d^m ns^2,$$

kurz vor Erreichen der halbvollen bzw. vollen Schale $(n-1)d^{m+1} ns^1$ und für Pt^0 $(n-1)d^{m+1} ns^1$.

In einigen Fällen liegt eine äusserst delikate Balance vor, zwischen den s-, d- und f-Orbitalen, die ihre energetische Abfolge mit steigender Kernladung mehrfach ändern können.

Generell gilt für die neutralen f-Elemente die Elektronenkonfiguration

$$(n-2)f^m (n-1)d^0 ns^2,$$

kurz nach Erreichen der halbvollen bzw. vollen Schale

$$(n-2)f^m (n-1)d^1 ns^2.$$

La gehört zu den Übergangselementen, Gd und Lu können einen gewissen Charakter der d-Elemente zeigen.

Tabelle 4: Elektronenauffüllschema der freien Atome

Übergangselemente Gruppen 3 bis 12

Orbital/Atom	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Orbital/Atom	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
4d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
5p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Orbital/Atom	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6p	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

O/A	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	0	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

2.4 Ionen — Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme

2.4.1 Kationen – Elektronenabgabe

Die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem Atom ins Vakuum zu entfernen wird als Ionisierungsenergie IE bzw. als Ionisierungspotenzial I_P bezeichnet. Angefangen beim Elektron mit höchster Energie spricht man von erster, für das nächste von zweiter Ionisierungsenergie usw.

Im Periodensystem findet man folgenden generellen Trend:

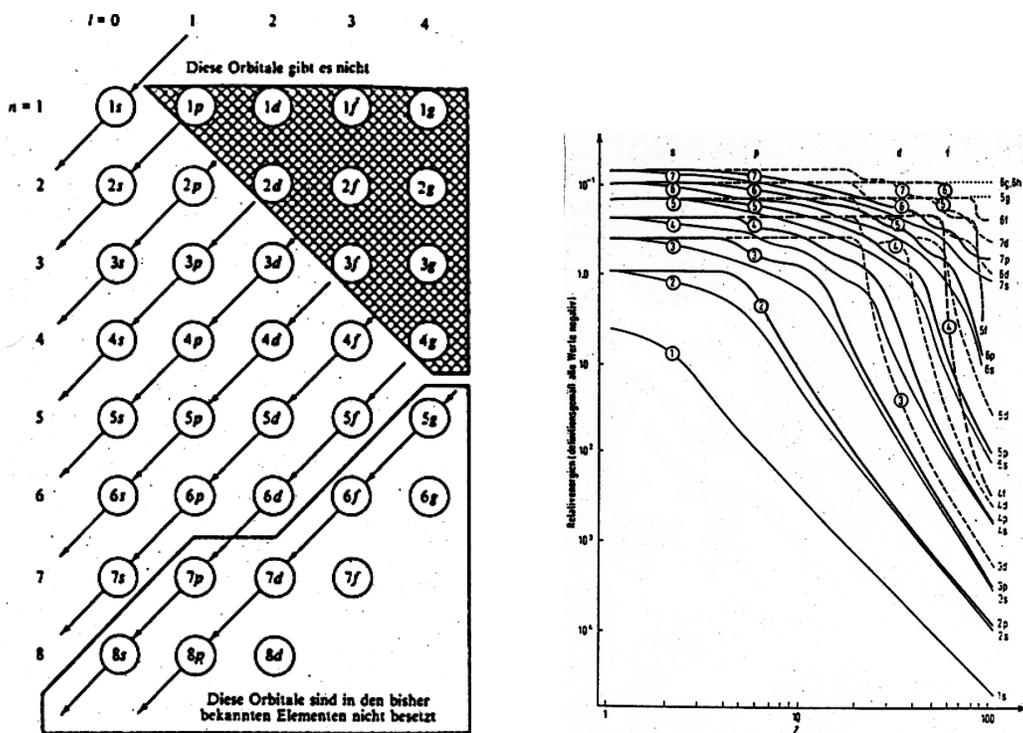


Abbildung 10: links: Darstellungen des Elektronenauffüllschemas der freien Atome. rechts: Reaktionsenergie der Atomorbitale als Funktion der Kernladung.

Aber es gibt auch wieder einige Unregelmässigkeiten, die mit halb gefüllten Elektronenschalen zu tun haben:

$$\text{Ionisierungsenergie(N)} = 1.402 \geq \text{Ionisierungsenergie(O)} = 1.314 \text{ [MJ mol}^{-1}\text{]}!$$

Merke: Die Abgabe von Elektronen (Ionisierung) hat nichts mit dem inversen Aufbauschema zu tun !

Für Übergangselemente gilt, dass als erstes die s -Elektronen abgegeben werden :



Für Seltenerdmetalle gilt das in gleicher Weise:

$$(n-2)f^m(n-1)d^0ns^2 \rightleftharpoons (n-2)f^m(n-1)d^0ns^0 \text{ bzw.}$$

$$(n-2)f^m(n-1)d^1ns^2 \rightleftharpoons (n-2)f^m(n-1)d^1ns^0$$

Mit Ausnahme von *Sc, Y, La* und *Gd* kann man für alle Übergangselemente und Seltenerdmetalle die Oxidationszahl +2 erhalten.

Auch höhere Oxidationsstufen können erhalten werden, i.d.R. am Anfang jeder Reihe einfacher als am Ende.

Der Unterschied zwischen Auffüllschema und Herausnehmen von Elektronen bei der Ionisierung kommt daher, dass es sich um zwei völlig verschiedene Prozesse handelt:

Beim Auffüllen nimmt die effektive Kernladung Z_{eff} , d.h. der Anteil der Kernladung, der noch auf die äusseren Elektronen wirkt, nur allmählich bis zum Erreichen der vollen Schale zu.

Bei der Ionisierung wird der Ladungsausgleich im Atom gestört und Z_{eff} nimmt stark zu. Damit ändern sich die energetischen Orbitalabfolgen.

Koopmanns Theorem:

$$-I_E \simeq E(HOMO)$$

Die negative erste Ionisierungsenergie ist etwa gleich der Energie des höchsten besetzten Elektronenzustandes.

2.4.2 Anionen – Elektronenaufnahme

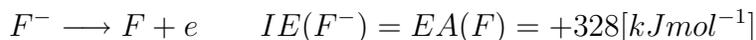
Die Energie, die frei oder gebraucht wird, um ein Elektron auf ein Atom zu übertragen, heisst Elektronenaffinität EA.

Die Elektronenaffinität ist aus historischen Gründen umgekehrt zur üblichen Weise der Energieangabe definiert:

$EA \geq 0 \rightarrow$ exotherme Elektronenaufnahme

$EA \leq 0 \longrightarrow$ endotherme Elektronenaufnahme

Man kann die Elektronenaffinität auch als die Ionisierungsenergie des zugehörigen Anions bezeichnen:



Im Periodensystem findet man etwa folgenden generellen Trend für die Elektronenaffinität:

Aber auch hier gibt es wieder Unregelmässigkeiten zu beachten, die mit halb- bzw. gefüllten Schalen, aber auch mit den Atomgrössen zu tun haben:

$$\begin{array}{l|l} EA(P) = 71 \text{ kJ mol}^{-1} & EA(F) \leq EA(Cl) \\ EA(S) = 200 \text{ kJ mol}^{-1} & EA(O) \leq EA(S) \\ EA(Si) = 132 \text{ kJ mol}^{-1} & EA(N) \leq EA(P) \end{array}$$

Fast alle Atome haben eine deutliche Affinität, Elektronen aufzunehmen, i.d.R. jedoch nicht mehr als maximal 1 Elektron!

Das liegt daran, dass bei nicht komplett gefüllten Elektronenschalen die Elementen die Kernladung nicht komplett abschirmen können.

Ausnahmen:

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	ns^2np^6
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	ns^2
N	$2s^22p^3$
Sc	$3d^14s^2$
Hf	$5d^26s^2$
Mn	$3d^54s^2$
Zn, Cd, Hg	$(n-1)d^{10}ns^2$

2.4.3 Abschirmung – effektive Kernladung

Die inneren Elektronenschalen schirmen (S = Abschirmung) die Kernladung Z gegen die äusseren Elektronen ab.

Damit wirkt auf letztere nicht die volle, sondern eine reduzierte, effektive Kernladung Z_{eff} :

$$Z_{eff} = Z - S$$

Dabei schirmen nur ganz innen liegende Schalen vollständig, d.h. entsprechend ihrer Elektronenzahl ab.

Elektronen in weiter aussen liegenden Schalen schirmen nur zu 80% bzw. 30% ab. Die effektive Kernladung kann mit Hilfe der Slater-Regeln abgeschätzt werden:

- Aufschreiben der Elektronenkonfiguration, z.B.:
 $(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6)(3d^{10}), (4s^2, 4p^6)(4d^{10})(4f^{14}), (5s^1, 5p^0)...$
- Die Abschirmung S ist die Summe der Abschirmbeiträge aller abschirmenden Elektronen und wird immer von links nach rechts ausgerechnet.

Dabei wird das Elektron, für das die Abschirmung ermittelt werden soll, nicht mitgerechnet (im Beispiel das 5s-Elektron).

- Abschirmung innerhalb derselben Hauptschale:
 $S(ns, np) = 0.35$ aber $S(1s) = 0.30$.

- Abschirmung durch die erste darunterliegende Hauptschale:
 $S([n-1]s, p, d, f) = 0.85$.
- Abschirmung durch alle weiteren Hauptschalen davor:
 $S([n-m]s, p, d, f) = 1.00, m \geq 2$.
 Erst diese Schalen schirmen vollständig ab, d.h. jedes Elektron schirmt eine ganze Kernladung ab.
- Ist das betrachtete Elektron ein nd- bzw. ein nf-Element so schirmen alle Elektronen links davon mit $S=1$ ab.
- Elektronen, die bei höherer Energie liegen (nach rechts) tragen nichts zur Abschirmung bei.

Beispiel: Berechnung der Abschirmung für ein 4s-Elektron in ^{30}Zn :

Elektronenkonfiguration:

$$(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6)(3d^{10}), (4s^2, 4p^0)(4d^0)(4f^0)$$

$$S = 2 \cdot 1.00 + 8 \cdot 1.00 + 8 \cdot 0.85 + 10 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = 25.65$$

$$Z_{eff} = Z - S = 30 - 25.65 = 4.35$$

(Genauere Werte für die Abschirmung findet man bei CLEMENTI & RAIMONDI, J.Chem. Phys. 38 (1963) 2686)

Fazit: Valenzelektronen schirmen schlecht ab.

2.4.4 Slater-Orbitale

Slater hat die Orbitalformen so vereinfacht, dass

- sie keine Knoten haben,
- statt Z eine effektive Kernladung Z_{eff} auf sie wirkt,
- und sie deshalb nicht mehr mit einer ganzzahligen Hauptquantenzahl n sondern mit einer effektiven n_{eff} beschrieben werden.

Slater-Orbitale sind so vereinfacht, dass sie nur den für die Chemie wichtigen Valenzbereich richtig beschreiben. Slater-Orbitale gehören zu den Pseudoorbitalen, auf die ein für bestimmte Fragestellungen optimiertes Pseudopotenzial wirkt (→Pseudopotenzialverfahren).

2.4.5 Auswirkungen der Abschirmung

Zunahme des Atomradius mit n:

Atom	H	Li	Na	K	Rb	Cs
Z_{eff}	1.0	1.3	2.2	2.2	2.2	2.2

Abnahme des Atomradius innerhalb einer Periode:

Atom	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z_{eff}	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85

Vergleich der Elektronenaffinitäten von Atomen und Molekülen:

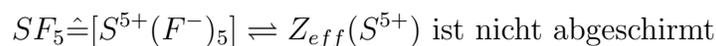
$$EA(S) = 200 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad EA(F) = 327 \text{ kJ mol}^{-1}$$

aber

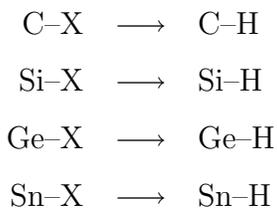
$$EA(SF_5) = 353 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad EA(SF_6) = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$$

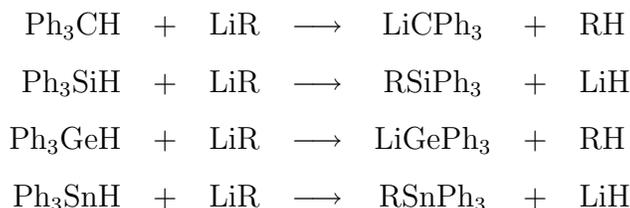
Moleküle können also eine grössere Elektronenaffinität haben als Atome!

Ebensowie beim Atom gibt es auch bei Molekülen Schalenbauten mit "magischen" Atom- bzw. Ligandenzahlen (besonders in der Clusterchemie beobachtet). Die Tendenz ist immer, eine Schale möglichst zu füllen. Koordinationslücken wirken immer als Akzeptoren (Elektronen oder Liganden) —> **Lewisäuren**:



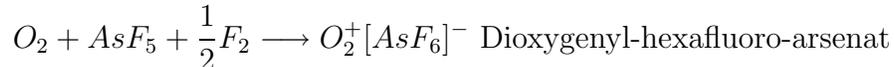
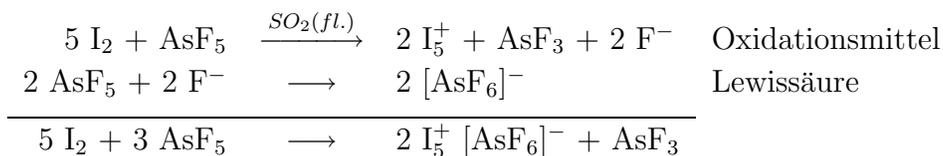
Hydrierung von R-X-Bindungen (X=Hal):



Alkylierung der Hydride der Tetralide (C, Si, Ge, Sn):

Bei den Halogeniden der Pnictide gibt es zwar PBr_5 und $SbBr_5$ aber kein $AsBr_5$.

Das Pentafluorid AsF_5 ist eine äusserst starke Lewissäure und ein Oxidationsmittel:



Es gibt zwar SO_3 und TeO_3 aber kein SeO_3 und die Bindungsenergien für SF_6 , SeF_6 und TeF_6 haben ein Minimum bei SeF_6 : -325, -284, -329 kJmol⁻¹.

Der Grund für alle diese Unregelmässigkeiten liegt darin, dass in der vierten Periode die d-Elemente (3d) zum ersten mal eingeschoben werden. Die von ihnen aufgebrauchten Abschirmbeiträge sind noch relativ klein.

2.5 Oxidationszahl und Valenz

Die **Oxidationszahl** gibt bei Kationen die Zahl der verlorenen und bei Anionen die der gewonnenen Elektronen an. Da in realen Verbindungen nie ganze Elektronen übertragen werden, kann es sich hierbei nur um ein formales Konzept handeln, (dessen Nutzen sich allerdings aus der MO-Theorie über den Charakter der besetzten Orbitale erklären lässt).

Die **Valenz** eines Atomes ist durch die Zahl der Elektronen gegeben, die an Bindungen beteiligt sind. Es gibt keine scharfe Grenze zwischen gemeinsamen Elektronen (*Kovalenz*) und Elektronenübertrag (*Ionizität*).

Pauling hat eine sinnvolle Abgrenzung zwischen ionischen und kovalenten (Ver-) Bindungen über eine Grenzdifferenz der Elektronegativitäten der beteiligten Atome gegeben:

$$\Delta\chi \leq 2.1 \longrightarrow \text{kovalent}$$

$$\Delta\chi \geq 2.1 \longrightarrow \text{ionisch}$$

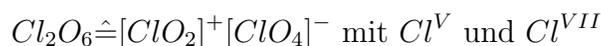
Paulischer Lückensatz :

Die Oxidationszahlen der Hauptgruppenelemente ändern sich in **Stufen von zwei** beginnend mit der höchsten Oxidationsstufe.

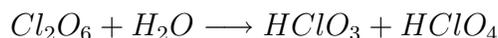
Der Grund dafür liegt einerseits wieder im Bestreben, komplette oder halbkomplette Unterschalen aufzubauen und Radikale zu vermeiden.

Letzteres kann bei scheinbar falscher Oxidationszahl entweder durch Disproportionierung oder durch Dimerisierung vermieden werden.

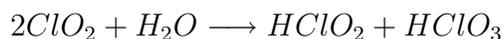
In Cl_2O_6 hat Cl nur scheinbar die Oxidationszahl VI:



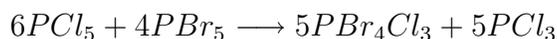
Bei Reaktion mit Wasser bilden sich tatsächlich Chlor- und Perchlorsäure:



Bei ClO_2 findet man ein ähnliches Verhalten:



Ebenso tritt bei Phosphor trotz entsprechender Stöchiometrie in einigen Halogeniden kein P^{IV} auf:



denn



(Bestimme die Oxidationszahl für Cl.)

und entsprechend



Iodverbindungen: $I_2^{IV} O_4 \hat{=} [I^{III} O]^+ [I^V O_3]^-$.

Bleiverbindungen: $Pb_3^{8/3} O_4 \hat{=} [Pb^{II} O] [Pb^{IV} O_2]$.

Zu den wenigen Verbindungen, die unter Normalbedingungen **Radikale** sind gehören drei Stickstoffoxide:

N_2O , **NO**, N_2O_3 , **NO₂**, N_2O_5 , **NO₃**

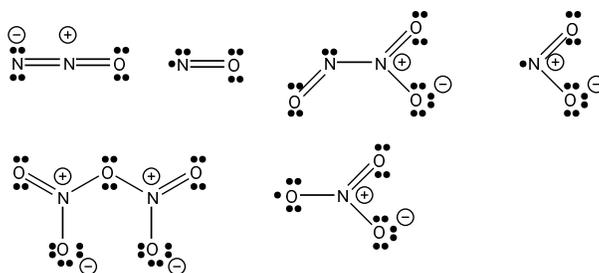


Abbildung 11: Strukturen der Stickstoffoxide

2.5.1 Bestimmung der Oxidationszahl

- chemische Analyse (aber Vorsicht, s.o.),
- Strukturbestimmung (lokale Umgebung, Pauling-Regeln vgl. Kap. Ionenbindung),
- Photoelektronenspektroskopie (PE):
Anregung innerer Schalen (XPS) ← Oxidationszahl
- Mössbauerspektroskopie
- NMR-Spektroskopie

3 Ionenbindung und Ionenverbindungen

3.1 Eigenschaften

- sehr geringe elektronische Leitfähigkeit ($10^{-8} \leq \sigma 10^{-18} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$),
- elektrische (Ionen-) Leitfähigkeit kann auch im Kristall gut sein,
- in der Schmelze, in Lösung gute Ionenleitung,
- hohe Schmelz- und Siedepunkte
←starke chemische Bindung,
- hohe Koordinationszahlen ←ungerichtete Bindungen,
- sehr hart und spröde
- meist farblos oder farbig aber transparent
- löslich in polaren Lösungsmitteln mit grosser Dielektrizitätskonstante,
- Ionisierungsenergie des Kations nicht zu gross (bevorzugt E1, E2, E3),
- Elektronenaffinität des Anions möglichst gross (bevorzugt E15, E16, E17).

Die Strukturen von Ionenverbindungen sind i. d. R. Kristallstrukturen. Diese zeichnen sich durch das Auftreten von Translations-(verschiebungs-)Symmetrie aus. Das heisst, es gibt kleinste Baueinheiten (Elektronenzahlen), mit denen man durch Verschieben die gesamte Kristallstruktur aufbauen kann:

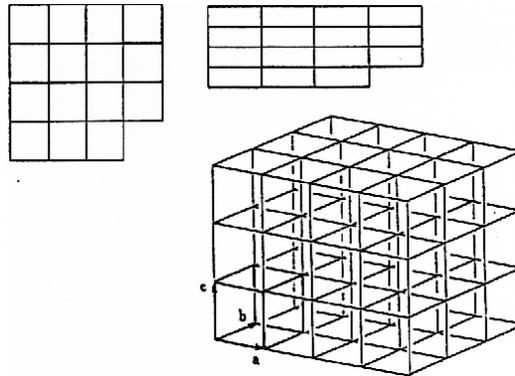


Abbildung 12: Optimale Baueinheiten aus Kristallstrukturen findet man auch häufig in Molekülen wieder.

3.2 Kugelpackungen

In ungeordneter Umgebung neigen Kugeln dazu örtlich begrenzte Fünfringpackungen (Bernalsche Kugelpackungen) auszubilden. Die räumlich dichtesten Kugelpackungen haben in einer Schicht senkrecht zur Stapelachse immer Sechsringordnungen:

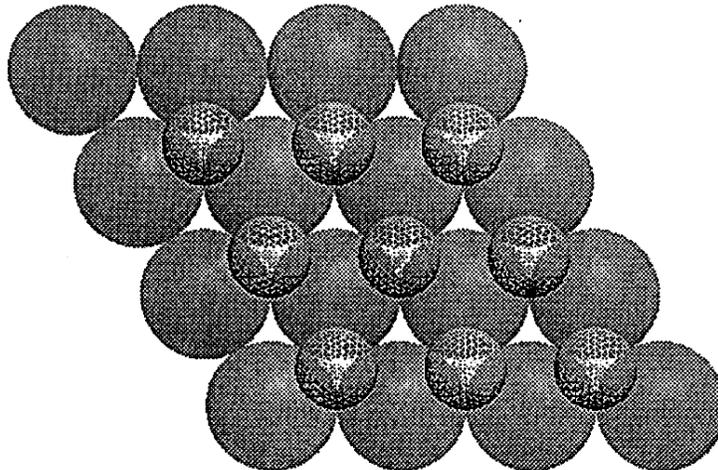


Abbildung 13: Hexagonale Anordnung der dichtesten Kugelpackung

Beim Übereinanderstapeln solcher dichtest gepackter Schichten gibt es zwei Lagerungsmöglichkeiten (B, C) für die zweite Schicht auf der ersten, deren Kugelpositionen (B, C) nicht mit denen der ersten (A) übereinstimmen. Jede Lagerung von solchen Schichten, bei denen niemals zwei gleiche aufeinander folgen, führt zu einer dreidimensional dichtesten Kugelpackung **dkp**: ...ABCABCAB... oder ...CBABABACBCBA... etc. liefern alle dieselbe Raumerfüllung von 74%.

Die zwei einfachsten dieser Kugelpackungen sind:

...[ABC]_n... ← kubisch dichteste Kugelpackung **kdp** bzw. engl. **fcc** oder **ccp**.

...[AB]_n... ← hexagonal dichteste Kugelpackung **hdp** bzw. engl. **hcp**.

Die Raumerfüllung kann für kdp einfach hergeleitet werden:

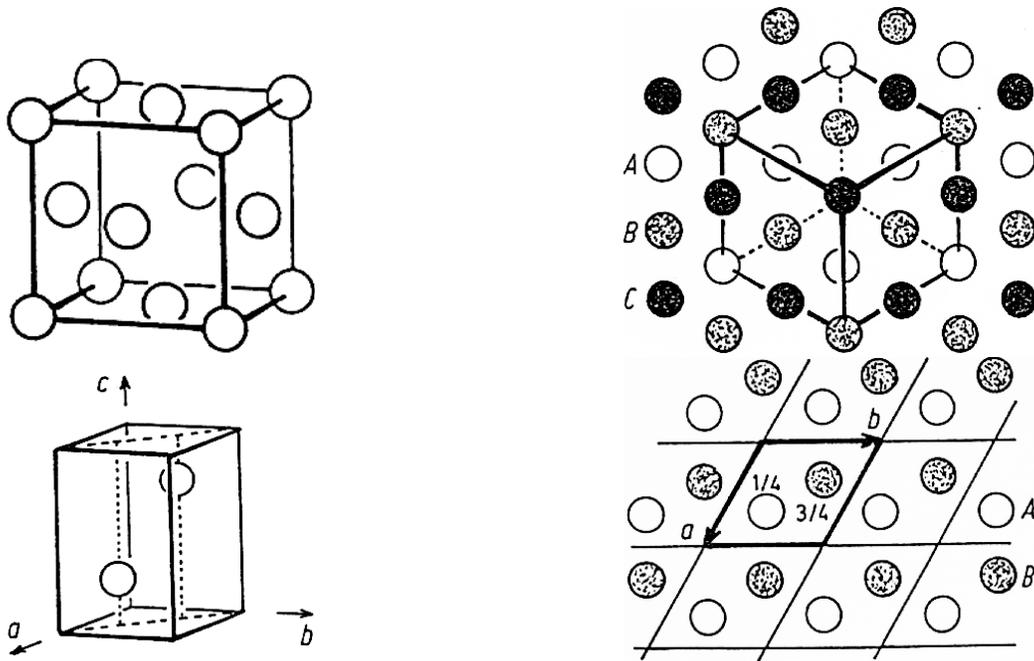


Abbildung 14: Raumerfüllung für die kdp

$$R_K = \frac{1}{4}\sqrt{2}, V_K = \frac{4}{3}\pi r^3, 4V_K = 0.74, V_{Elementarzelle} = 1.$$

3.2.1 Lücken in dichtesten Kugelpackungen

Für alle dichtesten Kugelpackungen gilt:

1. Die grössten Lücken sind Oktaederlücken, die nächst kleineren sind Tetraederlücken. Die ersteren haben die Koordinationszahl $CN=6$, die letzteren $CN=4$.
2. Es gibt genau so viele Oktaederlücken (n) wie Packungsatome n .
3. Es gibt doppelt so viele Tetraederlücken ($2n$) wie Packungsatome n .

Dichteste Packungen werden von einfachen elementaren Metallen gebildet wie *Mg, Ca, Sr, Cu, Ag, Au* u. einige mehr.

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Bitte verwenden Sie nicht den Begriff Gitter für eine Anordnung von Atomen oder anderen Dingen sondern nur Struktur. Gitter wird als mathematischer Symmetriebegriff benutzt wie flächenzentriertes oder innenzentriertes Gitter, ohne eine Aussage über Atome zu machen.

3.3.1 Der Steinsalz-Typ

Die Verbindung $NaCl$ bildet diese sehr weit verbreitete AB-Struktur.

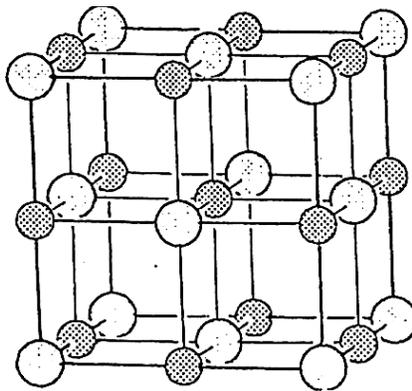


Abbildung 15: AB-Struktur im Steinsalz

B-Atome bilden eine Anordnung nach Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung:

- B-Atome (Cl): ← fcc
- A-Atome: ← alle Oktaederlücken
(Man kann diese Beschreibung natürlich auch vertauschen).
- Symmetrie: kubisch flächenzentriert
- Koordination A: oktaedrisch durch B, AB_6
- Koordination B: oktaedrisch durch A, BA_6

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Die ungerichtete chemische Bindung kann mit $\frac{1}{6}$ pro Na-Cl-Verbindungsline gewertet werden. Dann erhalten Na und Cl Valenz 1 (allerdings nur, wenn man die stark vereinfachende Annahme macht, dass nur die erste Koordinationssphäre betrachtet werden muss).

Abzählen des Inhalts der Elementarzelle:

1. alle Atome innerhalb der Zelle zählen ganz (=1),
2. alle Atome auf Flächen der Zelle zählen zu $\frac{1}{2}$,
3. alle Atome auf Kanten der Zelle zählen zu $\frac{1}{4}$,
4. alle Atome auf Ecken der Zelle zählen zu $\frac{1}{8}$.

Resultat für Steinsalz Sorte A : $\frac{12}{4} + 1 = 4$

Resultat für Steinsalz Sorte B : $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$

Die Steinsalzstruktur ist unter rein elektrostatischen Gesichtspunkten neben dem Caesiumchloridtyp die günstigste AB-Struktur.

Potentielle Energie und Madelungfaktor A) Coulombanteil der Energie E_c ist definiert für ein Ionenpaar als

$$E_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_1 \cdot q_2}{d_{1,2}}$$

ϵ_o Dielektrizitätskonstante des Vakuums

e Elektronenladung

q_1 Ladung des Ions 1

q_2 Ladung des Ions 2

$d_{1,2}$ Abstand zwischen den Ionen

$f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o}$ Vorfaktor

Für Kristalle wird der entsprechende Energieanteil als MAPLE (Madelung part of lattice energy) bezeichnet

$$MAPLE = E_c = -f \frac{1}{z} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i \cdot q_j}{d_{ij}}$$

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

mit $d'_{ij} \cdot d_k = d_{ij}$ ist der Madelungfaktor

$$A = \frac{1}{Z} \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i \cdot q_j}{d_{ij}'}$$

und die molare Coulombenergie

$$E_c^{mol} = E_c \cdot N_A = -f \cdot N_A \cdot A \cdot \frac{1}{d_k}$$

Mit i werden die Aufpunkte (Ionenorte) bezeichnet, von dem aus summiert wird; i läuft über alle Atome in der Elementarzelle.

j läuft über alle Nachbarn von Atom i ; für jedes i wird über alle j ($1 \leq j \leq \infty$; $j \neq i$) summiert.

d_k = kürzester Abstand (Anion-Kation)

Z = Zahl Formeleinheiten pro Elementarzelle

N_A = Avogadrozahl

Die Formel

$$E_c^{mol} = -f \cdot N_A \cdot A \cdot \frac{a \cdot b}{d_k} \text{ mit } a = \frac{q_A}{q_{A'}} \text{ und } b = \frac{q_B}{q_{B'}}$$

gilt nur für AB-Verbindungen, die im selben Strukturtyp kristallisieren, aber von eins verschiedene Ionenladungen haben.

Die Bedeutung von a , b ist also die von Ladungsfaktoren $-q'_A$, q'_B sind dabei die Ladungen der Vergleichsstruktur

(z.B. Struktur $Ca^{2+}O^{2-}$, Vergleichsstruktur Na^+Cl^-).

Der Madelungfaktor enthält immer nur die notwendige Ladung:

$$A(Zr^{4+}O_2^{2-}) = 4 \cdot A(CaF_2).$$

Eine eventuell notwendige Normierung auf andere Ladungen kann mit dem Produkt der Ladungsfaktoren erhalten werden (i.d.R. gilt $a = b$).

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Partielle Madelungfaktoren sind Madelungfaktoren pro Ion:

$$\begin{aligned} A_{ABC} &= \frac{1}{Z} \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i \cdot q_j}{d'_{ij}} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{2} q_A \sum_j \frac{q_j}{d'_{Aj}} q_B \sum_j \frac{q_j}{d'_{Bj}} q_C \sum_j \frac{q_j}{d'_{Cj}} \\ &= A_A + B_B + C_C \end{aligned}$$

A_A , B_B und C_C sind also die partiellen Madelungfaktoren für die Ionen A^{q_A} , B^{q_B} und C^{q_C} .

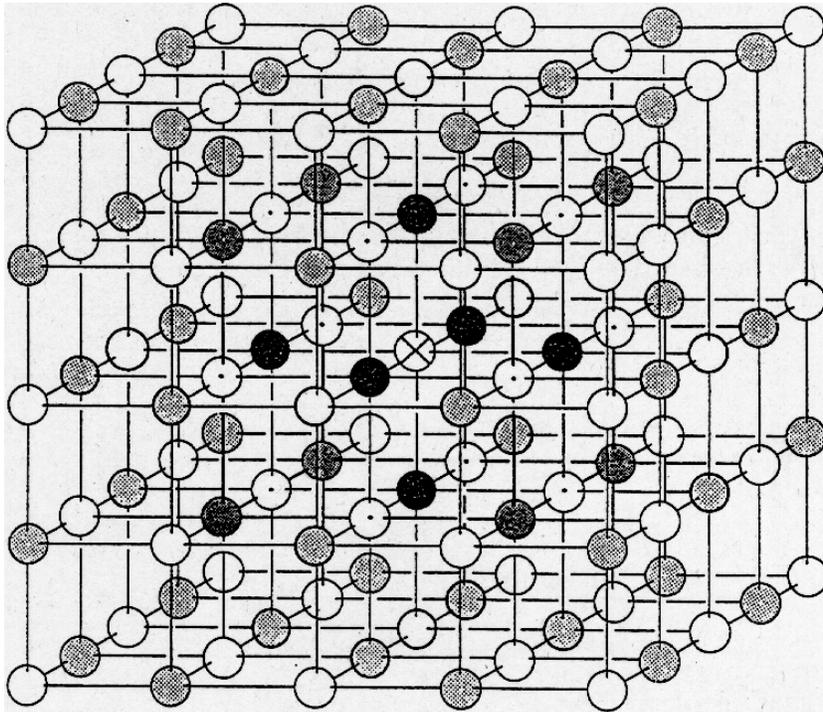


Abbildung 16: Steinsalzstruktur

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Tabelle 5: Experimentell ermittelte und berechnete Gitterenergien der Alkali-metallhalogenide [kJmol^{-1}]

Salz	Experiment (Born-Haber- Kreisprozess)	einfaches Modell (Gl. 3.13)	„Beste“ Werte“	Kapustinskii- Näherung (Gl. 3.17)
LiF	1034	1008	1033	952.7
LiCl	840.1	811.3	845.2	803.7
LiBr	781.2	766.1	797.9	792.9
Lil	718.4	708.4	739.7	713.0
NaF	914.2	902.0	915.0	884.9
NaCl	770.3	750.6	777.8	745.9
NaBr	728.4	718.8	739.3	713.4
NaI	680.7	663.2	692.0	673.6
KF	812.1	797.5	813.4	788.7
KCl	701.2	687.4	708.8	680.7
KBr	671.1	659.8	679.5	674.9
KI	632.2	623.0	640.2	613.8
RbF	780.3	761.1	777.8	760.2
RbCl	682.4	661.5	686.2	661.9
RbBr	654.0	636.4	659.0	626.3
RbI	616.7	602.5	622.2	589.9
CsF	743.9	723.0	747.7	713.0
CsCl	629.7	622.6	652.3	625.1
CsBr	612.5	599.6	632.2	602.1
CsI	584.5	568.2	601.2	563.6

Berechnet mit Hilfe einer modifizierten Born-Gleichung mit Korrekturen für Polarisierungseffekte für Abstossung zwischen nächsten und zweitnächsten Nachbarn sowie für Nullpunktsenergie. [D. CUBICCIOTTI, *J. Chem. Phys.* 31, 1616 (1959); 34, 2189 (1961).]

Der Madelungfaktor A ist eine kollektive Grösse.

Er gibt an, wieviel mal besser die Coulombenergie für das Monomer (Ion, Molekülion) im Kristall ist verglichen mit der des isolierten Monomers.

Für jeden Strukturtyp ist A eine Konstante.

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Strukturtyp	A	A_{AK}	Strukturtyp	A	A_{AK}
Steinsalz	1.74756	0.87378	Fluorit	5.0388	0.8398
CsCl	1.76267	0.88134	Rutil	4.8160	0.8027
Zinkblende	1.63806	0.81903	CdCl ₂	4.4890	0.7482
Wurtzit	1.64132	0.82066	CdI ₂	4.3830	0.7315

Die Werte A_{AK} geben mittlere partielle Madelungfaktoren für hypothetische einwertige Ionen wieder; man erhält sie, indem man den Madelungfaktor durch Summe der Ladungsquadrate pro Formeleinheit teilt:

$$A_{AK} = \frac{A}{\sum_i q_i^2}.$$

Abschätzung der Repulsion Der Repulsionsanteil der Gitterenergie beträgt etwa 10% der Coulombenergie bei Ionenkristallen. Hierbei werden nicht die Coulomb- sondern die kurzreichweitigen Repulsionen betrachtet.

Eine genauere Berechnung gelingt mit der Bornschen Abstossung

$$U = E_{Coul}^{mol} + E_{Abst}^{mol} = -f \cdot N_A \cdot A \frac{a \cdot b}{d_k} + N_A \frac{B}{d_k^n} \quad (1)$$

B und n, der Bornexponent, sind verbindungstypische Grössen, für die es tabellarische Abschätzungen gibt.

Für den Gleichgewichtszustand vereinfacht sich Gl. 1 zu

$$U = -f \cdot N_A \cdot A \frac{a^2}{d_{k0}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

d_{k0} ist der kürzeste Gleichgewichtsabstand zwischen den Ionen A und B und a ist ein Ladungsfaktor, der ungleich Eins ist, falls im Madelungfaktor nur Bruchteile der formalen Ladungen enthalten sind.

Die Gleichung von *Kapustinskii* erlaubt auch Gitterenergiewerte abzuschätzen, wenn man den Madelungfaktor einer Struktur nicht kennt:

$$U_K = -1389.4 \frac{A(\text{Steinsalz})}{2} \sum_i a_i^2 \frac{1}{d_k} \left(1 - \frac{0.345}{d_k}\right)$$

Man erhält U in [$kJ \cdot mol^{-1}$], wenn d_k in Å angegeben wird.

3.3.2 Der Caesiumchlorid-Typ

Die Verbindung $CsCl$ bildet diese weniger häufige AB-Struktur, bei der die Kationenionen eine leichte Polarisierung zeigen sollten (grosses Cs^+).

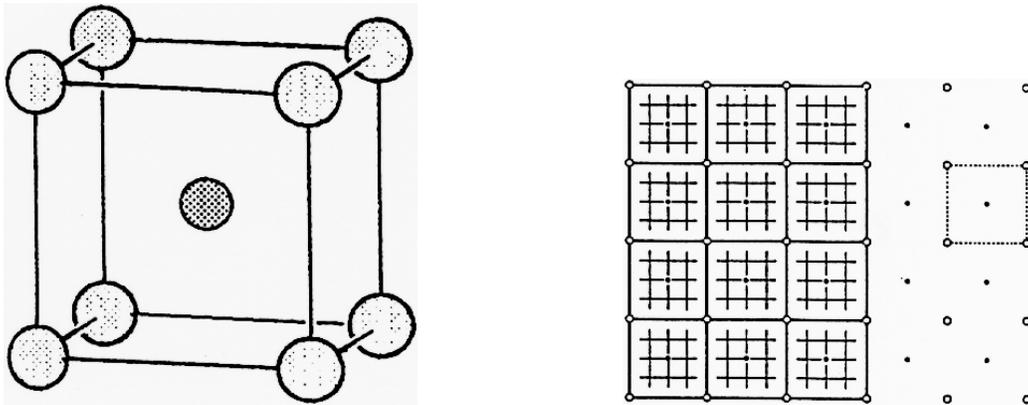


Abbildung 17: Links: Elementarzelle der $CsCl$ -Struktur. Rechts: (100)-Projektion von $CsCl$. Die Kreise stellen die Anionen mit $z/c=0$ dar; die Punkte sind die Kationen mit $z/c=\frac{1}{2}$ (oder umgekehrt!). $CsCl_8$ Würfel berühren alle Flächen.

A- und B-Atome bilden jeweils eine Anordnung nach Art einer kubisch primitiven Packung. Es ist **keine innenzentrierte Struktur**.

Symmetrie: kubisch primitiv

Koordination A: würfelförmig durch B, AB_8

Koordination B: würfelförmig durch A, BA_8

Die ungerichtete chemische Bindung kann mit $\frac{1}{8}$ pro Cs-Cl-Verbindungsline gewertet werden. Dann erhalten Cs und Cl die Valenz 1 (vgl. oben).

Inhalt der Elementarzelle:

$$\begin{aligned} \text{Sorte A} &: \frac{8}{8} = 1 \\ \text{Sorte B} &: 1 \end{aligned}$$

Der Caesiumchlorid-Typ ist unter rein elektrostatischen Gesichtspunkten neben dem Steinsalz-Typ die günstigste AB-Struktur.

3.3.3 Der Zinkblende-Typ

Die Verbindung ZnS bildet diese sehr weit verbreitete AB-Struktur, bei der die Kationen relativ klein und polarisierend sein sollten.

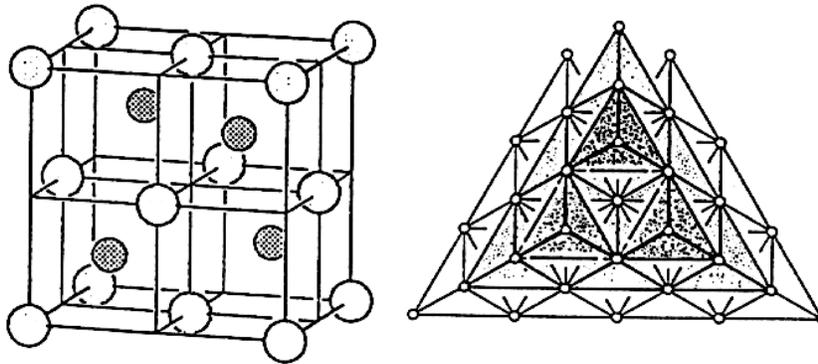


Abbildung 18: Der Zinkblende-Typ

A- und B-Atome bilden jeweils eine Anordnung nach Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Im Gegensatz zum Steinsalz-Typ sind die Kationen in der Hälfte der Tetraederlücken der Anionenpackung (und umgekehrt).

Symmetrie: kubisch flächenzentriert

Koordination A: tetraedrisch durch B, AB_4

Koordination B: tetraedrisch durch A, BA_4

Wenn alle Atome in dieser Struktur nur von einer Sorte sind, z.B. **C**, so liegt die Diamantstruktur vor. Verbindungen mit dieser Struktur kann man formal immer ionisch wie $Zn^{2+}S^{2-}$ oder kovalent wie $Zn^{2-}S^{2+}$ formulieren. Letzteres widerspricht den Elektronegativitäten und deutet nur an, dass mit vier Elektronen pro Atom (Valenzelektronenkonzentration: $VEC=4$) immer eine diamantähnliche Struktur gebildet werden kann (kovalentes Bild).

Inhalt der Elementarzelle :

$$\begin{aligned} \text{Sorte A: } & \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4 \\ \text{Sorte B: } & 4 \end{aligned}$$

3.3.4 Der Wurtzit-Typ

Die Verbindung ZnO bildet diese hexagonale Variante zur Zinkblende bei der die Kationenionen auch relativ klein und polarisierend sein sollten.

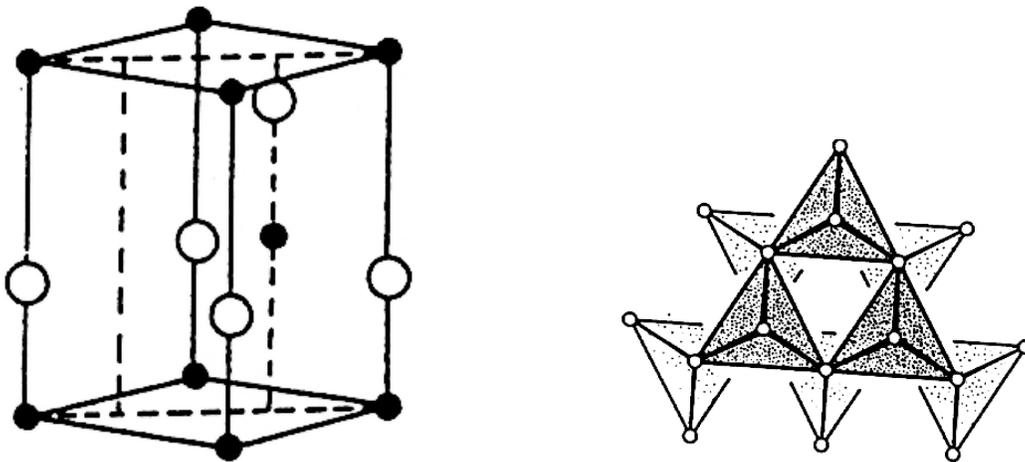


Abbildung 19: Der Wurtzit-Typ

Die B-Atome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung . Die Kationen A sind in der Hälfte der Tetraederlücken der Anionenpackung (Umkehrung hier nicht möglich).

Symmetrie: hexagonal (immer primitiv)

Koordination A: tetraedrisch durch B, AB_4

Koordination B: tetraedrisch durch A, BA_4

Wenn alle Atome in dieser Struktur nur von einer Sorte sind, z.B. C, so liegt die Lonsdaleitstruktur vor. Verbindungen mit dieser Struktur kann man formal immer ionisch oder kovalent formulieren wie bei Zinkblende.

Inhalt der Elementarzelle:

$$\text{Sorte A: } \frac{8}{8} + 1 = 2$$

$$\text{Sorte B: } \frac{4}{4} + 1 = 2$$

3.3.5 Der Nickelarsenit-Typ

Die Verbindung $NiAs$ bildet diese bei Übergangsmetallen weitverbreitete AB-Verbindungen, die eine hexagonale Variante zur Steinsalzstruktur ist. Die Kationen sollten noch nicht abgegebene Valenzelektronen haben.

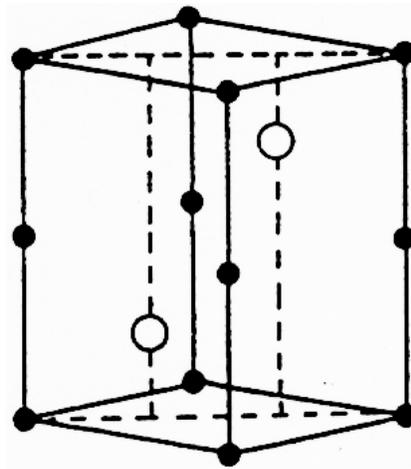


Abbildung 20: Der Nickelarsenit-Typ

Die B-Atome (As) bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung.

Die Kationen A befinden sich in den Oktaederlücken der Anionenpackung (Vertauschung B←A hier nicht möglich).

Symmetrie: hexagonal (immer primitiv)

Koordination A: oktaedrisch durch B, AB_6

Koordination B: trigonal prismatisch A, BA_6

Inhalt der Elementarzelle:

$$\text{Sorte A: } \frac{8}{8} + \frac{4}{4} = 2$$

$$\text{Sorte B: } 2$$

3.3 Einfache Kristallstrukturen von AB-Ionenverbindungen

Die hexagonal primitive Anordnung der Metallatome (Ni) ist ungewöhnlich, da sich die Kationen dabei nicht ausweichen. Dies geht mit einem Verlust an Coulombenergie einher, der durch Metall–Metall–Bindungen überkompensiert wird.

Verbindungen mit Nickelarsenitstruktur sind i.d.R. metallische Leiter.

3.4 Einfache Kristallstrukturen von AB_2 -Ionenverbindungen

3.4.1 Der Fluorit-Typ

Die Verbindung CaF_2 bildet diese sehr weit verbreitete AB_2 -Struktur für Verbindungen mit relativ grossen Kationen.

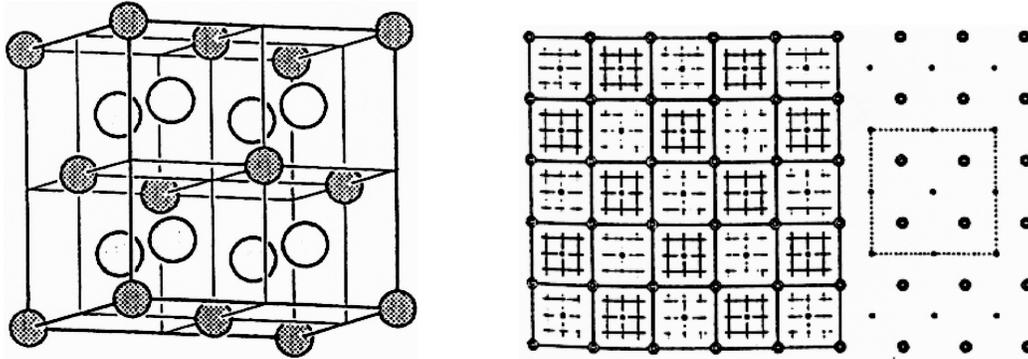


Abbildung 21: Der Fluorit-Typ

A-Atome (Ca) (weiss) bilden eine Anordnung nach Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der die B-Atome (F) (dunkel) alle Tetraederlücken besetzen. Die Anionen bilden für sich eine kubisch primitive Anordnung.

Symmetrie: kubisch flächenzentriert

Koordination A: würfelförmig B, AB_8

Koordination B: tetraedrisch durch A, BA_4

Inhalts der Elementarzelle :

$$\text{Sorte A: } \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

$$\text{Sorte B: } 8$$

Die Fluoritstruktur ist unter rein elektrostatischen Gesichtspunkten die günstigste AB_2 -Struktur.

Das Verhältnis der (mittleren) Koordinationszahlen von Kationen und Anionen muss gleich dem Kehrwert der Bruches aus den Stöchiometrieindizes sein.

3.4.2 Der Calciumcarbid-Typ

Die Verbindung CaC_2 bildet diese sehr stark mit dem Steinsalz-Typ verwandte Struktur. Ihr Charakteristikum sind die kollinear ausgerichteten Paare B_2 , die Acetylidanionen.

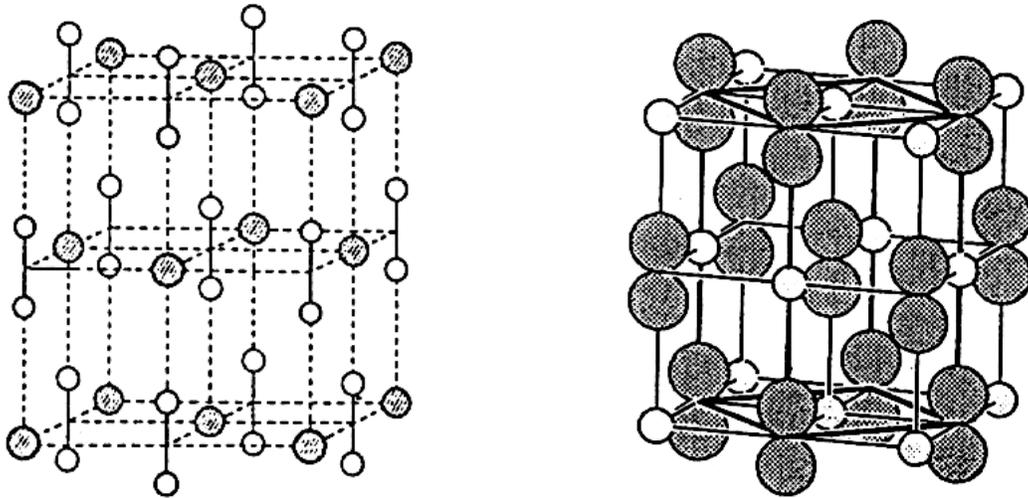


Abbildung 22: Der Calciumcarbid-Typ

A-Atome (Ca) bilden eine Anordnung nach Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der die B_2 -Paare (C_2) alle Oktaederlücken besetzen. Die Anionen sind alle längs einer Achse ausgerichtet, sodass die kubische Symmetrie verloren geht.

Symmetrie: tetragonal innen-zentriert (!)

Koordination A: oktaedrisch B_2 , $A(B_2)_6$

Koordination B_2 : oktaedrisch durch A, $(B_2)A_6$

Inhalt der Elementarzelle:

$$\text{Sorte A: } \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

$$\text{Sorte B: } \frac{2 \cdot 12}{4} + 2 \cdot 1 = 8$$

Die Calciumcarbidstruktur kann nur mit zweikernigen Anionen auftreten, die noch nicht zu weit von der Kugelgestalt entfernt sind.

Die Pyritstruktur (FeS_2) ist eine kubische Alternative zu jener Struktur.

3.4.3 Der β -Cristobalit-Typ

Die Verbindung SiO_2 bildet diese AB_2 -Struktur bei höheren Temperaturen ($T \geq 1400^\circ C$), bei der die Kationenionen relativ klein und polarisierend sein sollten und die Koordinationszahl vier anstreben.

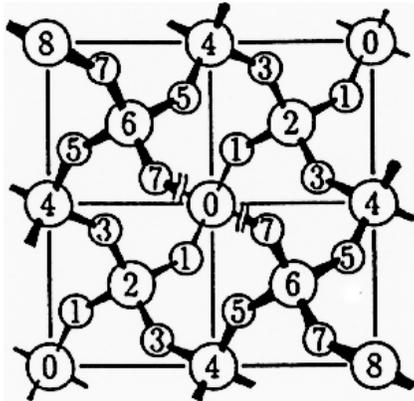


Abbildung 23: Momentaufnahme der Elementarzelle von β -Cristobalit. \bigcirc =Si, \circ =O. Die Zahlen geben die Höhe der Atome als Vielfache von $\frac{1}{8}$ in Blickrichtung an. Unterhalb von $240^\circ C$ sind die SiO_4 -Tetraeder in etwas anderer Art gegenseitig verdreht (α -Cristobalit)

A-Atome bilden eine Anordnung vom Diamanttyp (wie α -Si), in der immer zwischen zwei A-Atomen ein B-Atom liegt.

Symmetrie: kubisch flächenzentriert
 Koordination A: tetraedrisch durch B, AB_4
 Koordination B: linear durch A, BA_2

Inhalt der Elementarzelle:

$$\begin{aligned} \text{Sorte A: } & \frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8 \\ \text{Sorte B: } & 16 \end{aligned}$$

In einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle kann man die Diamantstruktur und auch die β -Cristobalitstruktur auf zwei voneinander unabhängige Arten erzeugen.
 Es gibt also, wie man leicht prüfen kann, die Möglichkeit, zwei β -Cristobalitstrukturen ineinander zu stellen.
 Auch für diese Struktur gibt es Vertreter, z.B. Cu_2O und Wasser VIII (eine Hochdruckform).

3.4.4 Der Rutil-Typ

Die Verbindung Struktur TiO_2 bildet diesen sehr weit verbreiteten AB_2 -Typ, bei dem das Verhältnis von Kationen- und Anionengröße eine Koordinationszahl der Kationen von sechs favorisiert.

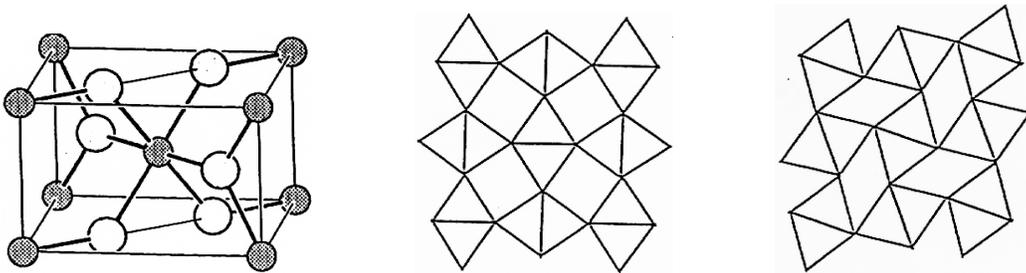


Abbildung 24: Der Rutil-Typ

B-Atome (O) bilden eine tetragonal dichteste Kugelpackung (Raumerfüllung = 72%), in der die A-Atome (Ti) alle Oktaederlücken besetzen. Es resultiert eine Anordnung spitzen- und kantenverknüpfter Oktaeder.

Symmetrie: tetragonal primitiv
 Koordination A: oktaedrisch durch B, AB_6
 Koordination B: trigonal planar durch A, BA_3

Inhalt der Elementarzelle:

$$\begin{aligned} \text{Sorte A: } & \frac{8}{8} + 1 = 2 \\ \text{Sorte B: } & \frac{4}{2} + 2 = 4 \end{aligned}$$

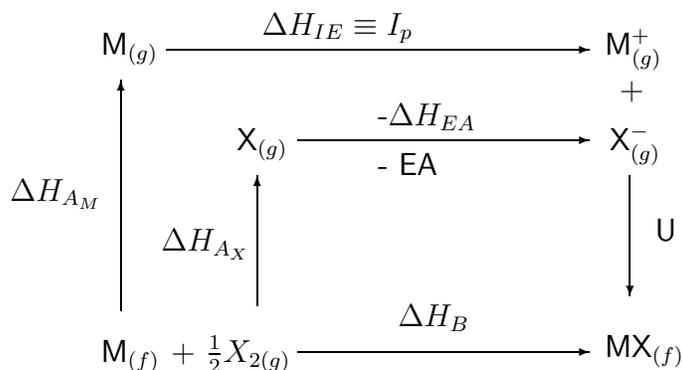
3.5 Born - Haber - Kreisprozess

Der Born-Haber-Kreisprozess verknüpft thermodynamische Grössen. Jede der Grössen kann bestimmt werden, wenn die anderen bekannt sind.

Vielfach wird das Schema für die Bestimmung von Elektronenaffinitäten benutzt.

Man kann auch Voraussagen über Stabilitäten von bisher unbekanntem Verbindungen machen, z.B. von solchen mit hohen Oxidationszahlen.

Die Edelgasverbindungen wurden über Stabilitätsabschätzungen mit Hilfe des Born-Haber-Kreisprozesses bereits vor ihrer Synthese als stabil vorausgesagt.



Dabei muss gelten:

$$\Delta H_B = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} - \Delta H_{EA} + U$$

3.6 Ionenradien

Das Konzept der Ionenradien ist eine nicht sehr exakte aber für bestimmte Abschätzungen sehr vernünftige Näherung.

Beobachten kann man immer nur interatomare Abstände, die man unter bestimmten Umständen als Summe von Kugelradien formulieren kann:

$$d_o^{obs} = r_K + r_A$$

Die Radien selbst, r_K und r_A , sind nicht beobachtbar.

Nur die Elektronendichte ist eine physikalisch eindeutige Grösse, und diese ist eine stetige Funktion zwischen den Atomen.

Die beste Näherung zur Bestimmung von (mittleren) Ionenradien ist das Aufsuchen der Minima in der Elektronendichte um Atome

(Methode der Orthogonaltrajektorien).

Andere (ältere) Methoden:

$$d_{\text{beobachtet}} = r_A + r_K$$

Wenn ein Radius bekannt ist, können weitere bestimmt werden.

Nach *Landé* berühren sich in Verbindungen mit sehr grossen Anionen nur diese.

Die Abstände sind dann nur durch die Anionenradien bestimmt:

$$d_{\circ}^{\text{obs}} = 2 \cdot r_A$$

und

$$r(I^-) = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

a = Gitterkonstante von LiI in der Steinsalzstruktur.

Mit Kenntnis von $r(I^-)$ können dann andere r_{Kation} für Iodide ermittelt und die so erhaltene Kationenradien in gleicher Weise weiter benutzt werden.

3.6.1 Thermochemische Radien

Thermochemische Radien für nicht sphärische Ionen werden nach *Yatsimirskii* über die Gitterenergie bestimmt.

$$U = -f \cdot N_A \cdot A \cdot \frac{a_+ \cdot b_-}{d} + E_{\text{Abst.}} = -f \cdot N_A \cdot A \cdot \frac{a^+ \cdot b^-}{r^+ r^-} + E_{\text{Abst}}$$

So bilden die Kationen

$r_+(\text{NH}_4^+)$	151pm
$r_+(\text{K}^+)$	152pm
$r(\text{Rb}^+)$	166pm

ähnliche Salzstrukturen und zeigen ähnliche chemische Reaktionen.

Literatur zu Radien:

- A Die Natur der chemischen Bindung, L. Pauling
 B R.D.Shannon, C.T.Prewitt, Acta Crystallogr.B25 (1969) 925;
 R.D.Shannon, ibid. A32 (1975) 751)

3.6.2 Generelle Trends

Kationen sind klein, r_+ fällt mit steigender Ladung

Anionen sind gross, r_- steigt mit steigender Ladung

$r(\text{Na}^+)$	116pm	$r(\text{F}^-)$	119pm
$r(\text{Mg}^{2+})$	86pm	$r(\text{O}^{2-})$	126pm
$r(\text{Al}^{3+})$	68pm	$r(\text{N}^{3-})$	132pm
$r(\text{Cs}^+)$	181pm	$r(\text{I}^-)$	206pm

Radien sind abhängig von

- Koordinationszahlen
steigende Koordinationszahl \rightarrow zunehmender Abstand

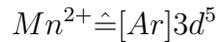
Na^+	r_{Na^+}	CN
	113	4
	114	5
	116	6
	132	8
	153	12

Aber: Abstands-Volumen-Paradoxon
 steigende Koordinationszahl \rightarrow abnehmendes Volumen
 Volumen $\hat{=}$ $d_{ij} \cdot \text{CN}$!

- Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\chi$, die den effektiven Ladungsübertrag kontrollieren.



- Spinzuständen



high spin Zustand = r_{ns}

low spin Zustand = r_{ls}

$$r_{hs} > r_{ls}$$

Radienzunahme $\hat{=}$ Zunahme von $N(e^-)$ + Abnahme v. Z_{eff}

- Nach *Pauling* ist die Grösse der Ionen umgekehrt proportional zur effektiven Kernladung:

$$Z_{eff} \cdot r_{A,K} = const$$

bzw.

$$Z_{eff}^A \cdot r_A = Z_{eff}^K \cdot r_K$$

Beispiel:

$$Z_{eff}(Na^+) = 11 - 2 \cdot 0.85 - 8 \cdot 0.35 = 6.5$$

$$Z_{eff}(F^-) = 9 - 2 \cdot 0.85 - 8 \cdot 0.35 = 4.5$$

(Hierbei müssen alle Valenzelektronen mitgezählt werden).

$$r(Na^+) = 95pm, \quad r(F^-) = 136pm$$

Für Ionen mit [Ne] - Konfiguration erhält man

$$r_{K,A} = \frac{614pm}{Z_{eff}}$$

$r_{K,A}$ sind die sogenannten Univalenzradien, die für einfach geladene Gegenionen gelten. Z.B. kann so der Radius für eine Mg^{2+} -Fehlstelle in NaF bestimmt werden.

Aber MgO:

$$r(Mg^{2+}) = \frac{614}{7.50} = 82pm,$$

$$r(O^{2-}) = \frac{614}{3.50} = 176pm$$

und $d_o^{obs} = 210pm!$

Korrektur der Univalenzradien

$$d_0(q_A, q_k) = d_0(+1, -1) \left(\frac{1}{q_A \cdot q_k} \right)^{\frac{1}{n-1}} pm$$

n ist der Bornexponent.

$$d_0(+2, -2) = d_0(+1, -1) \left(\frac{1}{4} \right)^{\frac{1}{6}} = 82 \cdot 0.79 = 65pm.$$

Neben den Ionenradien arbeitet man auch noch mit Kovalenz- und mit Atom- bzw. Van-der-Waals-Radien:

kovalente Verbindung	$r_{Kov},$
ionische Verbindung	$r_{Ion},$
Edelgas, Molekülverbindung	$r_{Atom}.$

Konzept der Radienverhältnisse

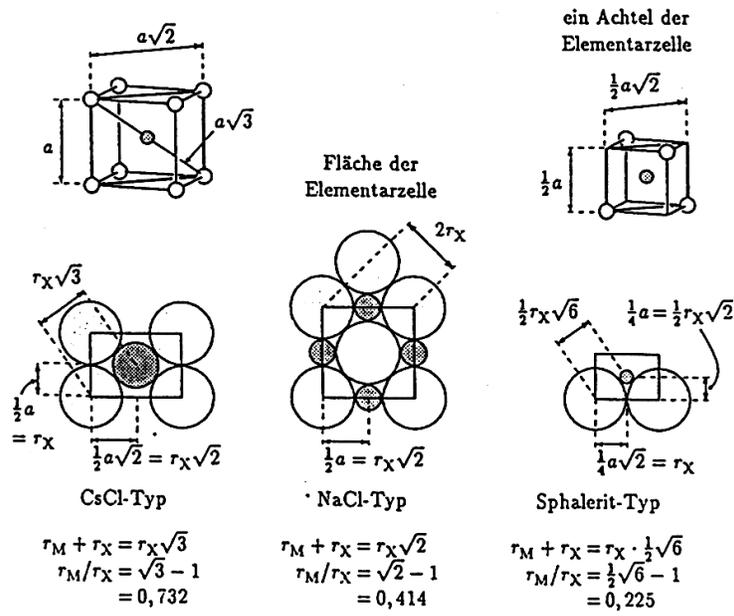


Abbildung 25: Zur Berechnung der Grenzzahlenquotienten r_M/r_X

Tabelle 6: Radienverhältnisse

Koor- dina- tions- zahl	kl. Ra- dien- ver- hältnis	Koordinationspolyeder
4	0.225	Tetraeder
6	0.414	Oktaeder
	0.528	trigonales Prisma
7	0.592	überkappter Oktaeder
8	0.645	quadratisches Antiprisma
	0.668	Dodekaeder (bisdisphenoid)
	0.732	Würfel
9	0.732	dreifach überkapptes trigonales Prisma
12	0.902	Ikosaeder
	1.000	Kuboktaeder

3.7 Fehlordnung und Beweglichkeit

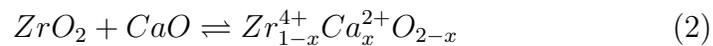
3.7.1 Fehlordnung

Alle Kristalle zeigen Fehlordnungseffekte – allerdings i.d.R. in sehr kleiner Konzentration (10^{16} mol^{-1}). Kristallfehler entstehen entweder bei Wachstum der Kristalle oder nachträglich durch äussere Einwirkung:

- thermisch, durch die zunehmende Temperaturbewegung mit T

$$\mu_{FS}^o = \mu_{FS}^o \cdot \exp \frac{-E_A}{kT}$$

- chemisch, durch Verunreinigungen



- durch mechanische Beanspruchung (Materialermüdung)
- durch Strahlung, z.B. durch radioaktiven Zerfall
→ Entstehung von Farbzentren

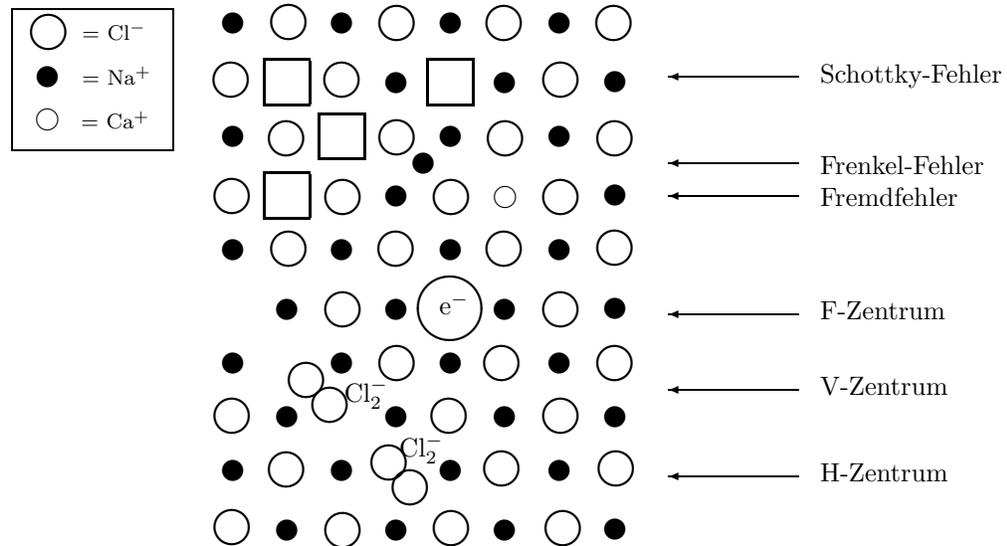


Abbildung 26: Verschiedene Punktfehler in NaCl

3.7.2 Ionenleitung

Eine Bewegung von Ionen in Feststoffen ist nur möglich, wenn freie Bewegungsbahnen zur Verfügung stehen, das geschieht im allgemeinen über Leerstellen und Zwischengitterplätze.

Die Ionenleitfähigkeit kann nur durch Defekte, Versetzungen, und Korngrenzen erheblich erhöht werden. Als feste Ionenleiter bezeichnet man gewöhnlich Festkörper mit einer Leitfähigkeit von $10^{-10} \leq \sigma \leq 10^{-4} [Scm^{-1}]$;

als schnelle oder Superionenleiter solche mit $10^{-4} \leq \sigma \leq 10^{-1} [Scm^{-1}]$.

Erste Untersuchungen im Jahre 1914 an *AgI* haben gezeigt, dass die Ionenleitfähigkeit bei erhöhter Temperatur im Kristall grösser ist als in der Schmelze!

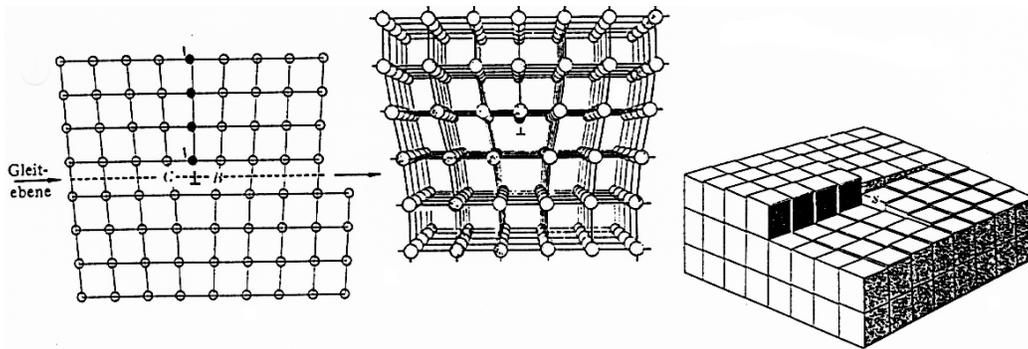


Abbildung 27: Erhöhung der Ionenleitfähigkeit durch Defekte

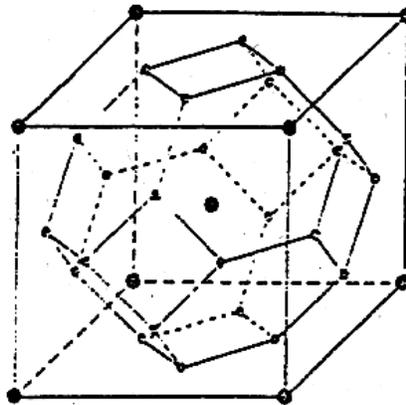


Abbildung 28: Kristallines AgI zeigt gegenüber der Schmelze mit steigender Temperatur eine erhöhte Ionenleitfähigkeit

Gute Ionenleiter genügen (mindestens teilweise) folgenden Bedingungen:

- es gibt Leerstellen oder grosse Zwischengitterplätze (optimal 50% von N_{Ion});
- die Diffusionswege zeigen relativ flache Potenzialverläufe; es gibt keine Engpässe;
- die Diffusionswege sind möglichst stark verzweigt;

- die Gegenionen (komplexe Anionen) können durch Bewegungen (Rotationen) Diffusionswege öffnen → Drehtürmechanismus;
- die Ionen sollten polarisierbar sein, damit die Ladungsverschiebungen verschmiert werden können.

3.7.3 Anwendungen der Ionenleitung

Ionenleiter finden vielfältige Anwendungen:

- Batterien (Ionenleiter, Elektroden)
- Brennstoffzellen
- Sensoren
- Fotografie

Schnelle Ionenleiter, die bei Raumtemperatur arbeiten, werden immer noch gesucht.

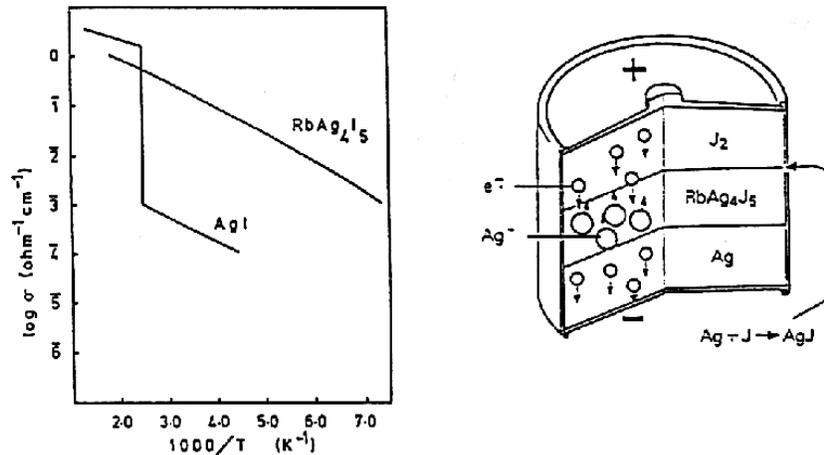


Abbildung 29: rechts: Rubidium-Silber-Iodid ist der feste Ionenleiter. Silberionen aus der Kathode durchqueren nach Abgabe von Elektronen den Ionenleiter und reagieren dann mit dem Anodenmaterial unter Aufnahme von Elektronen. links: Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Temperatur für AgI und RbAg_4I_5

Als ein besonders guter Ionenleiter hat sich $\text{Rb Ag}_4 \text{I}_5$ herausgestellt mit einer Leitfähigkeit von $30 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das ist so gut wie 35% ige H_2SO_4 .

Das relativ kleine Silberion ($r_{\text{Ag}^+} = 114 \text{pm}$) kann gut durch die vielen leeren Tetraederlücken zwischen den grossen Rb^+ ($r_{\text{Rb}^+} = 175 \text{pm}$) und I^- -Ionen ($r_{\text{I}^-} = 206 \text{pm}$) hindurch diffundieren.

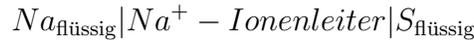
Für Hochleistungsbatterien ist Ag^+ allerdings nicht geeignet, weil seine chemischen Reaktionen zu wenig Energie liefern.

Es kommen praktisch nur Li^+ , Mg^{2+} und Na^+ mit in dieser Reihenfolge abnehmender Bedeutung in Frage.

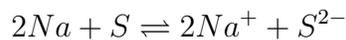
Ein guter Leiter für Na^+ -Ionen ist das “ β -Aluminiumoxid” Natriumaluminat $\text{Na}_{2+x} \text{Al}_{22-\frac{x}{3}}^3 \text{O}_{34}$ mit ebenfalls vielen Leerstellen in der Struktur und einer Leitfähigkeit von $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die Natrium-Schwefel-Batterie (Abb. 30) befindet sich zur Zeit bei einigen Autoherstellern in der Testphase.

Die elektrochemische Zelle kann wie folgt beschrieben werden:



mit der Gesamtreaktionsgleichung



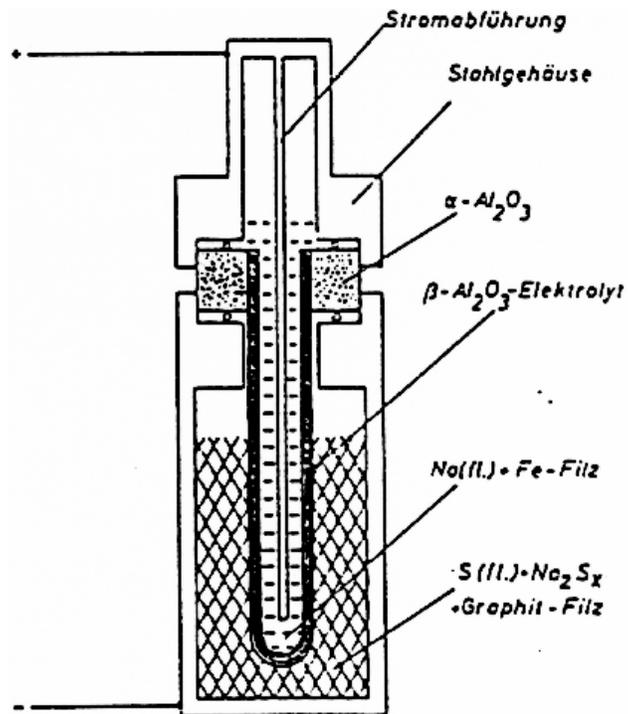


Abbildung 30: Die Na-S -Batterie

4 Übergang zwischen ionischer und kovalenter Bindung – Polarisierung

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

(vgl. J. HUHEEY, Anorganische Chemie u. A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press Oxford 1984)

Die Zunahme von kovalenten Bindungsanteilen ist verknüpft mit der Zunahme von Polarisierungseffekten:

Je mehr Valenzelektronen individuellen Atomen zuzuordnen sind, desto grösser der ionische Charakter.

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

Je weniger Valenzelektronen individuellen Atomen zuzuordnen sind, je mehr Valenzelektronen also zu Aggregaten von Atomen gehören
 (Aggregat: 2 Atome \rightarrow 2 Zentrenbindung;
 Aggregat: 3 Atome \rightarrow 3 Zentrenbindung)
 desto grösser der kovalente Charakter.

Beispiel 1:	CaF ₂	CdCl ₂	CaC ₂
	ionisch		ionisch/ kovalent
	einkernige Ionen	einkernige Ionen	einkernige u. zweikernige Ionen
Effekt	hohe Symmetrie	Schichtstruktur	C ₂ ²⁻ Anionen

In der CdCl₂-Struktur bilden die Cl⁻-Anionen (B) eine leicht verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung (kdp bzw. fcc), in der die Hälfte der Oktaederlücken (A) durch Cd²⁺-Ionen besetzt sind. Das entspricht einer Zusammensetzung AB₂. Die Kationen sind aber nicht möglichst gleichmässig auf die Oktaederlücken verteilt, sondern sie sind in Schichten angeordnet. Bei rein ionischen Wechselwirkungen würde eine gleichmässige Verteilung resultieren (vgl. Verteilung der nicht besetzten Würfel in CaF₂, Abs. 3.4.1).

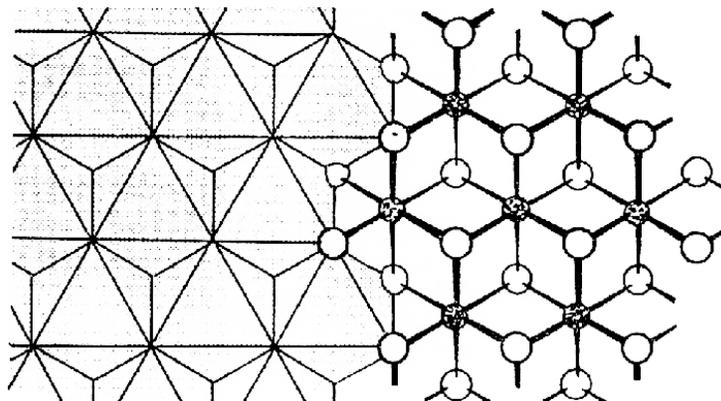


Abbildung 33: Über Kanten zu Schichten verbundene Oktaeder im CdI₂- und CdCl₂-Typ.

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

Abfolge der Anionen	Bezeichnung der Schicht	Abfolge der Kationen	Bezeichnung der Position
Cl ⁻	A	Cd ²⁺	γ
Cl ⁻	B		
Cl ⁻	C	Cd ²⁺	β
Cl ⁻	A		
Cl ⁻	B		
Cl ⁻	C	Cd ²⁺	α

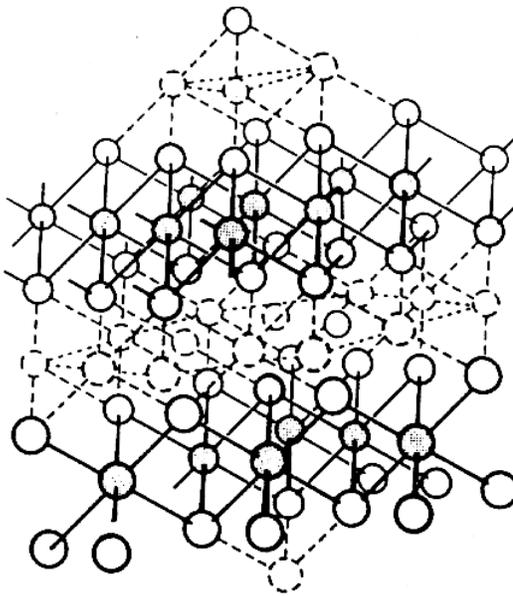


Abbildung 34: Erniedrigung der Symmetrie im CdCl₂ durch Schichtung der ursprünglich kubischen Struktur

Die ursprünglich kubische Struktur wird durch die Schichtung in der Symmetrie erniedrigt (Abb. 4.1): Nur eine der dreizähligen Achsen bleibt erhalten. Die resultierende Symmetrie heisst hier rhomboedrisch und ist eine Zentrierung des Trigonalen.

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

Die CdI_2 -Struktur ist eine hexagonale Variante der CdCl_2 -Struktur (Abb. 35). In der CdI_2 -Struktur bilden die I^- -Anionen (B) eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung (hdkp bzw. hcp), in der die Hälfte der Oktaederlücken (A) durch Cd^{2+} -Ionen besetzt sind.

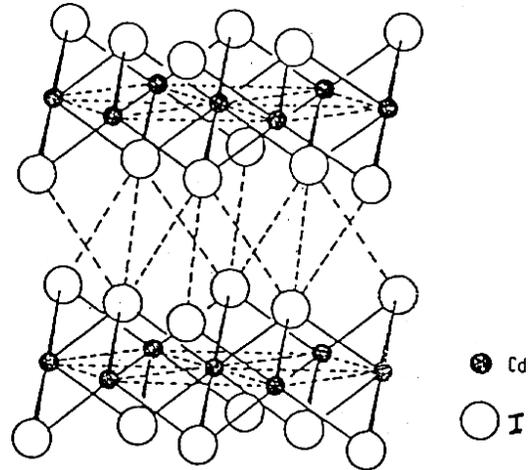


Abbildung 35: Hexagonale Struktur des CdI_2

Das entspricht wiederum einer Zusammensetzung AB_2 . Die Kationen sind auch hier nicht gleichmässig auf die Oktaederlücken verteilt, sondern ebenfalls in Schichten angeordnet.

Abfolge der Anionen	Bezeichnung der Schicht	Abfolge der Kationen	Bezeichnung der Position
I^-	A		
		Cd^{2+}	γ
I^-	B		

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

Beispiel 2:	CdI ₂	PdCl ₂	PtCl ₂
KZ (Kation)	6	4	4
KZ (Anion)	3	2	2
Aggregate	Schichten	1D-Ketten	Pt ₆ Cl ₁₂ - Moleküle
	——— Zunahme der Polarisierung ———> ——— Zunahme des kovalenten Charakters ———> ——— Zunahme des molekularen Charakters ———>		

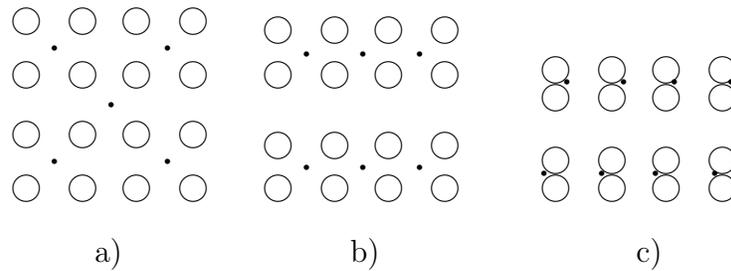


Abbildung 36: Einfluss der Polarisierung auf die Kristallstruktur

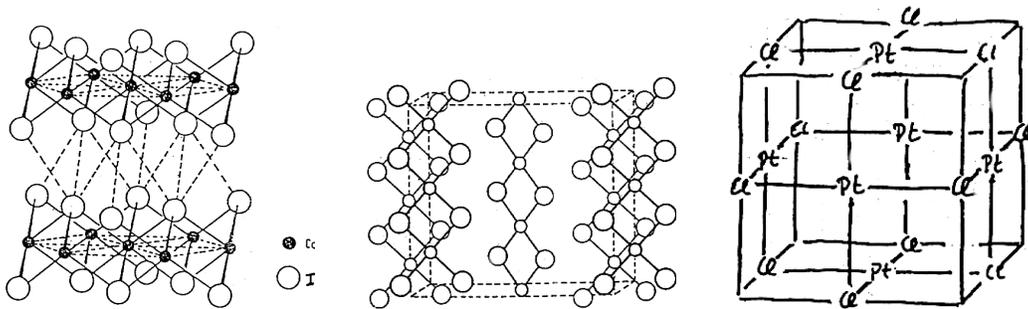


Abbildung 37: Strukturen von CdO₂ (links), PbCl₂ (Mitte) und PtCl₂ (rechts)

Merke: Jede Bindung hat kovalenten und ionischen Charakter. Die Unterscheidung in kovalente und ionische Strukturen wird auf der Basis der dominierenden Wechselwirkungen getroffen.

4.1 Strukturen mit kovalenten Bindungsanteilen

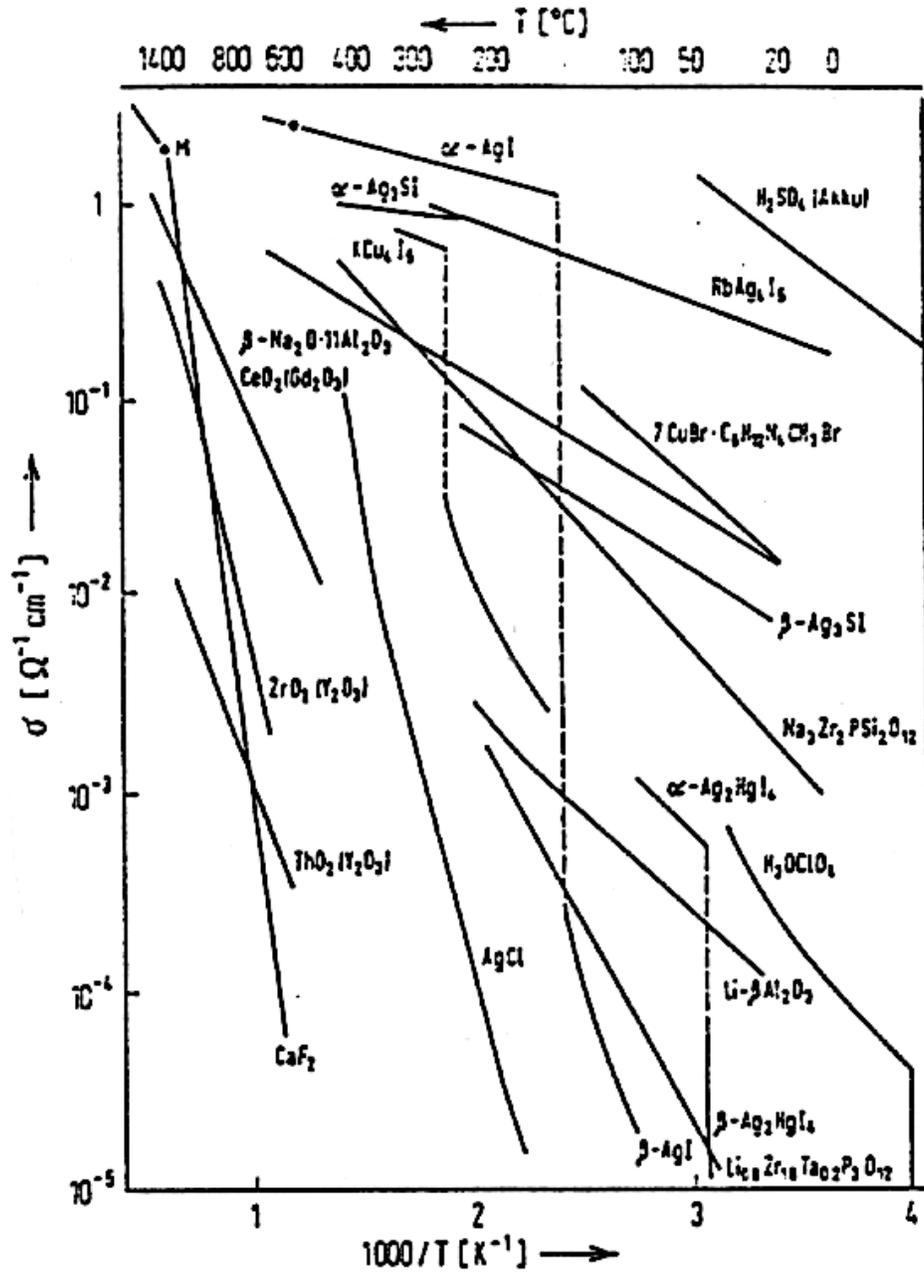


Abbildung 31: Einige gute feste Ionenleiter

Batteriesysteme

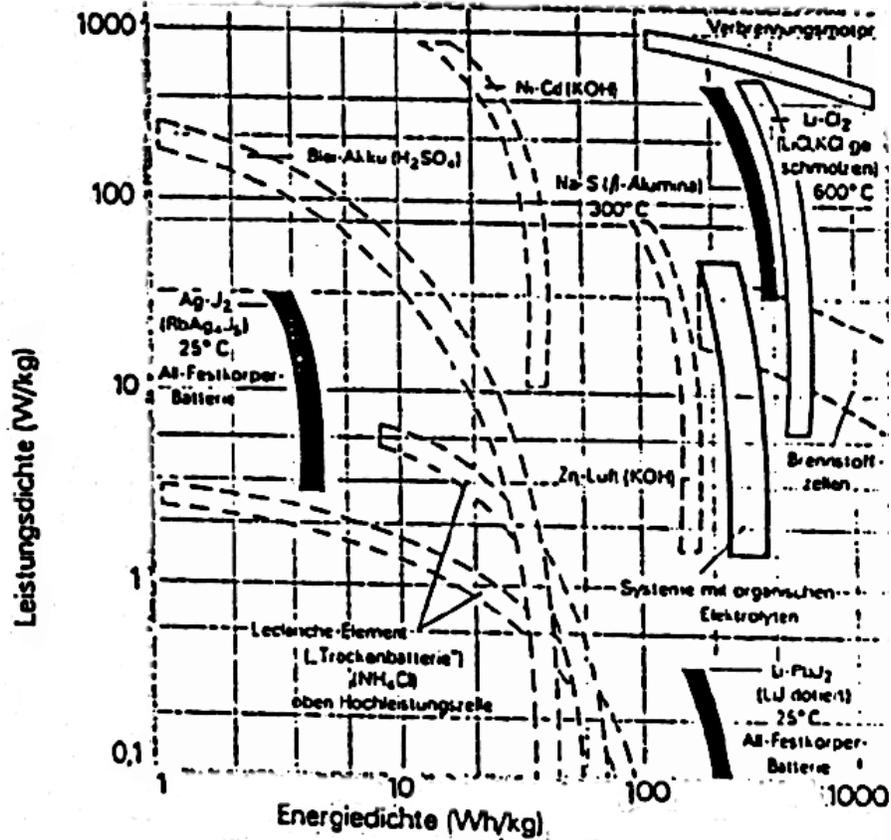


Abbildung 32: Vergleich einiger Batteriesysteme: Systeme mit festen Ionenleitern im Vergleich zu anderen Energiequellen, etwa dem Otto-Verbrennungsmotor. Durch die hohe Leistungs- und Energiedichte der Natrium-Schwefel-Batterie mit β -Alumina als Natrium-Ionenleiter kommt die Anwendung zu Traktionszwecken in Betracht.

4.2 Auswirkungen der Polarisierung

4.2.1 Fajans-Regel

Die Fajans-Regel beschreibt die Polarisierung von chemischen Bindungen (Abb. 38).

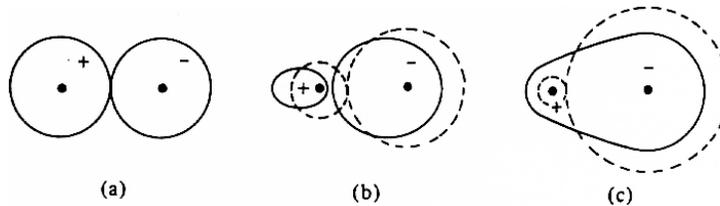


Abbildung 38: Polarisierung in chemischen Bindungen

Starke Polarisierung tritt in folgenden Fällen auf:

1. **Kationen** wirken **stark polarisierend**. Das ist der Fall, wenn sie

- (a) eine hohe Ladung und/oder
- (b) einen kleinen Radius haben.

Ein Maß für die polarisierende Wirkung ist das Ionenpotenzial des Kations ϕ :

$$\phi = \frac{q}{r} \quad \left[\frac{\text{Ladung}}{\text{Abstand}} \right] \quad \left[\frac{e}{\text{nm}} \right]$$

(q = formale Ladung des Ions; r = Ionenradius des Kations in nm).

Li ⁺ : 17	Be ²⁺ : 64	B ³⁺ : 150
Na ⁺ : 10	Mg ²⁺ : 31	Al ³⁺ : 60
K ⁺ : 8	Ca ²⁺ : 20	Ga ³⁺ : 48

2. **Anionen** sind **leicht polarisierbar**. Das ist der Fall wenn sie

- (a) hohe Ladung tragen und/oder
- (b) einen grossen Radius haben.

3. Bei entsprechender **Elektronenkonfiguration**
(vgl. Abschirmung, Z_{eff} , [2.4.3])

Die unvollständige Abschirmung der Kernladung führt insbesondere bei Übergangsmetallionen zu stark polarisierender Wirkung:

$(n-1)d^{10}$ -Ion	polarisiert stärker als	$(n-1)s^2p^6 ns^0$ -Ion.
Zn ²⁺ (88pm)	”	Mg ²⁺ (86pm)
Cd ²⁺ (109pm)	”	Ca ²⁺ (114pm)
Hg ²⁺ (116pm)	”	Ca ²⁺ (114pm)
Cu ¹⁺ (91pm)	”	Li ¹⁺ (90pm)
Ag ¹⁺ (129pm)	”	Na ¹⁺ (116pm)
Au ¹⁺ (151pm)	”	K ¹⁺ (152pm)

Merke: Die Alkali-(E1) und Erdalkalimetall(E2)-Kationen (harte Säuren) polarisieren weniger stark als entsprechende Übergangsmetallionen bzw. E11- und E12-Ionen (weichere Säuren).

Bei den letzteren treten wegen der ungenügenden Abschirmung der Kernladung durch die $(n-1)d^x$ -Elektronen stärkere Polarisierungen und damit kovalentere Bindungsanteile auf. Bei der Klassifizierung nach Härte (Säure-Base-Theorien) sind polarisierende Wirkung und Härte nicht gleich zu setzen.

Folgen der Polarisierung Mit zunehmender Polarisierung steigt der kovalente Charakter und die kollektiven Wechselwirkungen nehmen zugunsten der molekularen ab.

Tabelle 7: Veränderung der Schmelzpunkte bei Änderung...

Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
...des Kationenradius		...der Kationenladung	
BeCl ₂	405 °C	AlBr ₃	97.5 °C
CaCl ₂	772 °C	MgBr ₂	700 °C
		NaBr	775 °C
...des Anionenradius		...der Anionenladung	
LiF	870 °C	NaCl	870 °C
LiCl	613 °C	Na ₂ S	1180 °C
LiBr	547 °C	!! Polymer	
LiI	446 °C		
...der Elektronenkonfiguration			
CaCl ₂	801 °C		
HgCl ₂	276 °C		

4.2.2 Lösungseffekte

Löslichkeit von Silbersalzen in H₂O und in ammoniakalischer wässriger Lösung:

Tabelle 8: Löslichkeit von Silbersalzen

Verbindung	K_{LP}	Löslichkeit mit NH ₃
AgF	löslich	löslich
AgCl	$2 \cdot 10^{-10}$	löslich
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	schwach löslich
AgI	$8 \cdot 10^{-17}$	unlöslich

Hydratisierungsenthalpie Hydratisierungsenthalpien von Kationen stehen in Beziehung zu effektiven Ionenradien nach einer modifizierten Born-

Landé-Gleichung

$$\Delta H = -69920 \frac{q^2}{r_{eff}} \left[\frac{kJ}{mol} \right] \quad r_{eff} \text{ in pm}$$

Für wässrige Lösungen gilt mit $r_0(\text{H}_2\text{O}) = 85\text{pm}$:

$$r_{eff} = r_{\text{Kation}} + r_0$$

Energiebilanz

$$\text{Gibbsche Freie Energie:} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Für **ideale Lösungen** ohne Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel gilt:

$$\Delta G = -T\Delta S; \quad \Delta H = 0$$

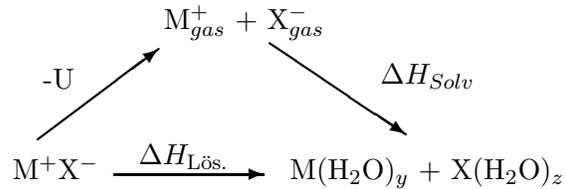
und

$$\Delta S = -R(n_a \ln x_a + n_b \ln x_b)$$

mit x_a = Molenbruch Gelöstes und x_b = Molenbruch des Lösungsmittels.

Für **reale Lösungen** mit Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel gilt:

1. Born-Haber-Kreisprozess



mit U = Gitterenergie,
 ΔH_{Solv} = Solvatisierungsenthalpie und
 $\Delta H_{Lös}$ = Lösungsenthalpie

2. Lösungsenthalpie als Differenz der beteiligten Wechselwirkungen (vgl. mit Solvatationsenergie):

$$\Delta H_{Lösung} = \Delta H_{Gelöstes-LM} - \Delta H_{Ion-Ion, fest} - \Delta H_{LM-LM}$$

bzw.

$$\Delta H_{Lösung} = \Delta H_{Gelöstes-LM} - \Delta H_{Molekül-Molekül, fest} - \Delta H_{LM-LM}$$

(LM = Lösungsmittel)

Noch einmal — Vergleich von Gitterenergie und Solvatisierungsenergie (in H_2O heisst die Solvatisierungsenergie natürlich Hydratisierungsenergie):

$$U = f_1 \frac{1}{r_+ + r_-}; f_1 = \text{Faktor}$$

$$\Delta H_{Hydr} = f_2 \frac{1}{r_+} + f_3 \frac{1}{r_-}$$

Die Gitterenergie ist also umgekehrt proportional zur Radiensumme, während die Hydratationsenthalpie Summe zweier Grössen ist, die umgekehrt proportional zu den Einzelradien sind.

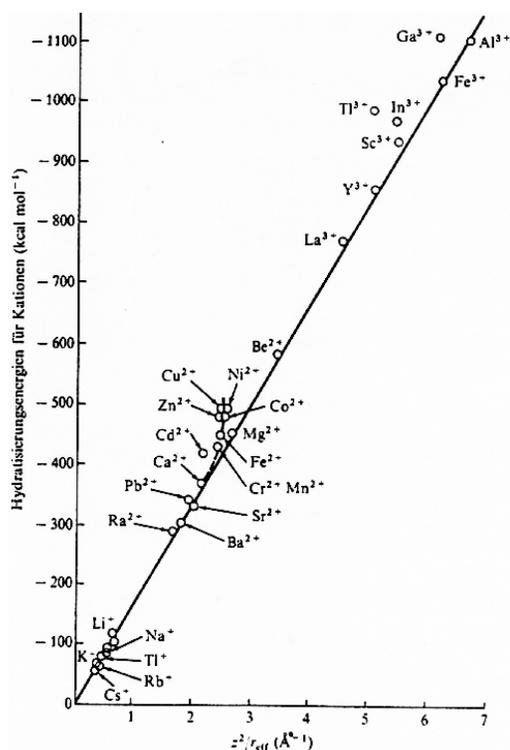


Abbildung 39: Hydratisierungsenergien als Funktion von Grösse und Ladung der Kationen. [Nach C. S. G. PHILLIPS und R. J. P. WILLIAMS, "Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1965.]

Einfluss von Grössendifferenzen und der Entropie

4.2 Auswirkungen der Polarisierung

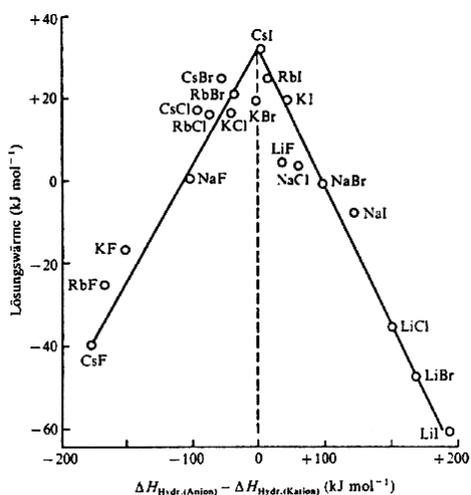


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen Lösungswärme eines Salzes und der Differenz der Hydratisierungswärme der beteiligten Ionen. [D.F.C. MORRIS. *Struct. Bonding* **6**, 157 (1969)].

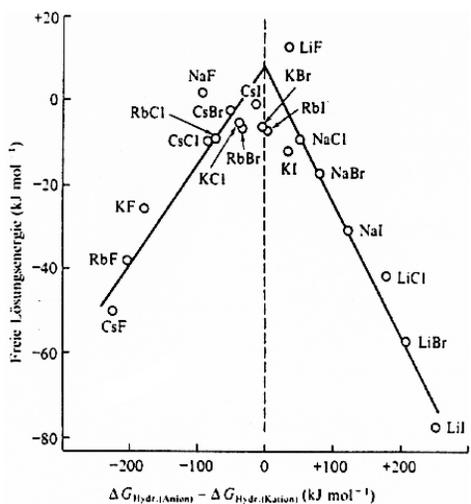


Abbildung 41: Zusammenhang zwischen der freien Lösungsenergie eines Salzes und der Differenz der freien Hydratisierungsenergie der beteiligten Ionen. [D.F.C. MORRIS. *Struct. Bonding* **6**, 157 (1969)].

4.3 Säuren und Basen

Beispiel H_2O :

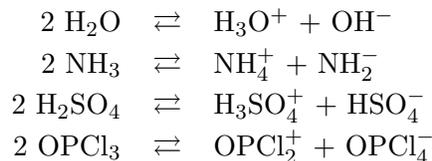
1. H_3O^+ ist die stärkste Säure in diesem System
2. alle Basen konkurrieren um H_3O^+
3. die stärkere Base reagiert jeweils mit H_3O^+ und
4. bildet so die schwächere, weniger dissoziierte Säure



Die Säure-Base-Wechselwirkung wird aber auch durch andere Effekte beeinflusst:

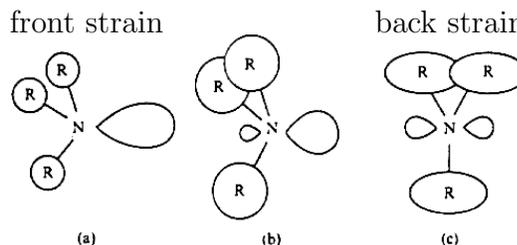
1. Lösungsmittelleffekte

Lösungsmittel als Säure-Base-Systeme Viele Lösungsmittel zeigen ebenso wie Wasser eine Eigendissoziation unter Bildung eines Kations und eines Anions.



2. sterische Effekte (z.B. sterische Hinderung)

Abbildung 42: Sterische Hinderung in substituierten Aminen. (a) Kleine Substituenten ergeben keine Spannung; das Amin ist eine gute Base. (b) Substituenten mittlerer Grösse bewirken eine mässige Spannung und eine gewisse Umhybridisierung; die Basenstärke ist geringer als in (a). (c) Sehr sperrige Substituenten zwingen das Stickstoff-Atom zu einer planaren ($\text{sp}^2 + \text{p}$)-Hybridisierung; das Amin ist eine schwache Base.



4.4 Qualitative Konzepte

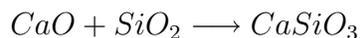
Tabelle 9: Übersicht über Säure–Base–Konzepte

nach	Säure	Base	Geltungsbereich
1. Arrhenius	H^+	OH^-	wässr. Lösungen
2. Brönstedt–Lowry	H^+	OH^-	prot. Lösungen
3. Lux–Flood	saures Oxid	bas. Oxid	chem. Reaktionen
4. Lewis	e-Paarakzeptor	e-Paarondonor	chem. Reaktionen
5. Usanovich	Abgabe von Kationen, Reaktion mit Basen: Aufnahme v. Anionen und Elektronen	Abgabe von Anionen, Elektronen, Reaktion mit Säuren: Aufnahme v. Kationen	chem. Reaktionen

zu 1. und 2.:

Eine Säure ist eine Substanz, die die Konzentration des für das Solvens charakteristischen Kations erhöht. Eine Base ist eine Substanz, die die Konzentration des charakteristischen Anions erhöht.

zu 3.



Lux-Flood-Base: $Ca^{2+} + O^{2-} \longrightarrow Ca^{2+} + OH^-$ ist Basenanhydrid

Lux-Flood-Säure: $SiO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3$ ist Säureanhydrid

Merke: Verallgemeinertes Säure–Base–Konzept

Eine Säure ist eine Substanz, die ein positives Teilchen abgibt oder ein negatives Teilchen aufnimmt.

Eine Base ist eine Substanz, die ein negatives Teilchen abgibt oder ein positives Teilchen aufnimmt.

4.5 Acidität und Basizität

Die Acidität ist ein Mass für den positiven Charakter einer Säure, der durch Aufnahme einer Base vermindert wird.

Die Basizität ist ein Mass für den negativen Charakter einer Base, der durch Aufnahme einer Säure vermindert wird.

Bestimmung der Säurestärke : pK_S

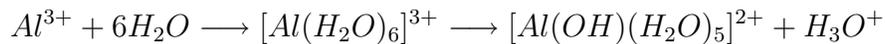
Bestimmung der Basenstärke : pK_B (vgl. JEH S. 310 ff.)

Basizität von Metalloxiden MO in Abhängigkeit von der Grösse der Kationen:



(vgl. auch Fajans-Regel Abschnitt 4.2.1)

Acidität in Abhängigkeit von der Kationenladung



Amphoterer Verhalten (amphoter $\hat{=}$ ohne Neigung)

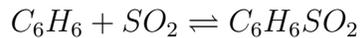


Übergänge zwischen sauren und basischen Verhalten bei ausgewählten Metalloxiden :



4.5.1 Halbquantitative Säure–Base–Konzepte

Klassifizierung nach Drago: $\Delta H_{\text{Säure-Base}}$ für Lewis-Säure–Base Addukt:



$$\Delta H_{SB} = E_S E_B + C_S C_B$$

E_S, E_B = Enthalpieinkremente für die elektrostatische Wechselwirkung
 C_S, C_B = Enthalpieinkremente für die kovalente Wechselwirkung
 Additivität wird vorausgesetzt \rightarrow Voraussagen sind nur bedingt gut

Neuere Klassifizierung nach Drago:

$$\Delta H_{SB} = e_S e_B + c_S c_B + t_S t_B$$

e_S, e_B = Enthalpieinkremente für die elektrostatische Wechselwirkung
 c_S, c_B = Enthalpieinkremente für die kovalente Wechselwirkung
 t_S, t_B = Enthalpieinkremente für die Elektronentransfer-Korrektur bei Ladungsübertrag

In fast allen Bindungen sind kovalente, Coulomb- und also auch Elektronentransferanteile enthalten.

Falls e_S gross ist, wird bevorzugt eine Base mit grossem e_B gebunden;
 falls c_S gross ist, wird bevorzugt eine Base mit grossem c_B gebunden.

Merke: Diese Sortierung gleichartiger Wechselwirkungen ist ein grundlegendes Prinzip in der Natur. Die Folge davon ist z.B. auch die räumliche Trennung von unterschiedlichen Wechselwirkungen in Strukturen (vgl. $CdCl_2$). Bei solchen räumlichen Trennungen spricht man auch von Ausseigerung.

Anwendungen

1. Berechnung von Reaktionsenthalpien, Reaktionsabläufe
2. Einblick in die Art der chemischen Bindung

Die Parameter E , C , e , c und t sind aus vielen Reaktionen ermittelt worden und sind deshalb Mittelwerte.

$$-\Delta H = e_S e_B + c_S c_B + t_S t_B$$

Tabelle 10: Beispiele für Anwendungen der Säure- und Base-Parameter^a

Säure	Base	$\Delta H_{ber.}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta H_{exp.}$ (kcal mol ⁻¹)
Proton	Ammoniak	-203.5	-202.3
	Methylamin	-216.3	-211.3
	Fluorid-Ion	-367.3	-371.3
	Chlorid-Ion	-330.9	-333.3
	Hydrid-Ion	-398.9	-400.4
Methyl-Kation	Ammoniak	-100.6	-99.3
	Methylamin	-107.5	-110.3
	Fluorid-Ion	-257.3	-254.0
	Chlorid-Ion	-229.7	-227.0
	Hydrid-Ion	-311.1	-310.0
Phenol	Ammoniak	-7.6	-7.8
	Methylamin	-8.4	-8.6
	Benzol ^b	-1.1	^c
Iod	Ammoniak	-4.8	-4.8
	Methylamin	-7.2	-7.2
	Benzol ^b	-1.5	-1.3

^a Diese Werte gelten für Reaktionen ohne Solvatationseffekte, das heisst genau genommen, nur für Reaktionen in der Gasphase. In der Praxis kann man jedoch die Säuren in unpolaren Lösungsmitteln lösen und dann die auf diese Weise erhaltenen Parameter bei der Untersuchung von Reaktionen in Lösung nutzen.

^b Die Parameter für Benzol haben R.S. DRAGO et al., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3203 (1977), zu $E_B = 0.11$ und $C_B = 1.4 \text{ kcal}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ angegeben.

^c Experimentelle Werte stehen nicht zur Verfügung

HSAB Hard (harte) and Soft (weiche) Acids and Bases Ausgehend von der Stabilitätsreihe von *Irving* und *Williams*, nach der ein gegebener Ligand Komplexe verschiedener Stabilität mit Metallionen bildet:



hat *Pearson* (1963) die Klassifizierung nach Härte und Weichheit eingeführt. Danach sind/haben

- (a) **harte Säuren** : hohe Ladung, klein, schlecht reduzierbar, (bilden keine kovalenten Bindungen)
- (b) **weiche Säuren** : kleine Ladung, gross, gut reduzierbar, nullwertige Metalle
- (c) **harte Basen** : kleine Ladung, klein, schlecht oxidierbar, hohe Elektronegativität
- (d) **weiche Basen** : grosse Ladung, gross, gut oxidierbar, niedrige Elektronegativität

Es gibt keine scharfe Trennung zwischen hartem und weichem Verhalten.

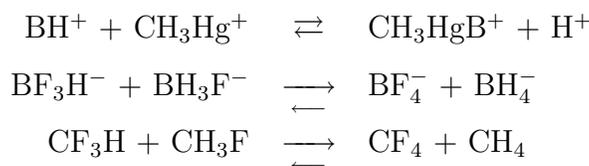
$$\text{absolute Härte: } \eta = -\frac{1}{2}(I_P + EA)$$

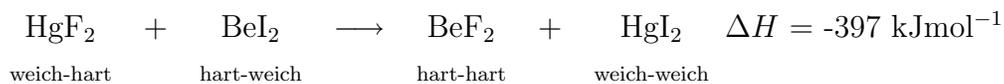
(Vgl. auch Elektronegativitäten nach Mulliken, Abs. 4.6.3. Diese Definition leidet allerdings unter der Tatsache, dass wenig EA-Werte für Anionen bekannt sind. Könnten aber über den Born-Haber-Zyklus bestimmt werden.)

Mit Hilfe des HSAB-Konzeptes können bevorzugte Reaktionsabläufe ermittelt werden nach:



Als Referenz wird in der Regel die Reaktion mit dem Methylquecksilberkation (weiche Säure, einfach geladen) benutzt.





!! entgegen der Elektronegativitätsdifferenz !!

Merke: Die Triebkraft für die bevorzugte Hart-Hart-Wechselwirkung ist der Gewinn an Coulombenergie (vgl. Drago e_S, e_B , Abschn. 4.5.1), für die Weich-Weich-Wechselwirkung der Gewinn an kovalenter Bindungsenergie (vgl. Drago c_S, c_B). Die erstere dominiert in der Regel das Geschehen, wenn sie nennenswert auftritt.

Eine Stabilisierung hoher Oxidationsstufen kann bevorzugt durch harte Säuren erzwungen werden (elektrostatische Wechselwirkung dominiert vgl. Kap. hohe Oxidationsstufen).

Harte und weiche Säuren und Basen

Tabelle 11: Harte und weiche Säuren

Harte Säuren

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+ , Cs^+)
 Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+})
 Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+}
 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO_3^{3+} , WO_4^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+}
 BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+}
 CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , CH_3Sn^{3+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$
 N^{3+} , RPO^{2+} , $ROPO^{2+}$, As^{3+}
 SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$
 Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+}
 HX (Wasserstoffbindungen bildende Moleküle)

Säuren im Grenzbereich

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
 Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}
 $B(CH_3)_3$, GaH_3
 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+}
 NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+}
 SO_2

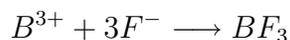
Weiche Säuren

$Co(CN)_5^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+}
 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+
 BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$
 CH_2 , Carbene
 π -Acceptoren: Trinitrobenzol, Chloranil, Chinone, Tetracyanoethylen usw.
 HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+
 Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN usw.
 O , Cl , Br , I , N , $RO\cdot$, $RO_2\cdot$
 M^o (Metall-Atome) und massive Metalle

Tabelle 12: Harte und weiche Basen

*Harte Basen*NH₃, RNH₂, N₂H₄H₂O, OH⁻, O²⁻, ROH, RO⁻, R₂OCH₃COO⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄³⁻, ClO₄⁻F⁻, (Cl⁻)*Basen im Grenzbereich*C₆H₅NH₂, C₅H₅N, N₃⁻, N₂NO₂⁻, SO₃²⁻Br⁻*Weiche Basen*H⁻R⁻, C₂H₄, C₆H₆, CN⁻, RNC, COSCN⁻, R₃P, (RO)₃P, R₃AsR₂S, RSH, RS⁻, S₂O₃²⁻I⁻**andere Einflüsse:**

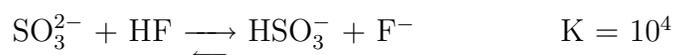
1. Eine d¹⁰-Konfiguration erzeugt besonders weiche Ionen.
2. Eine Lücke in der Koordinationsgeometrie erhöht den Lewis-Säure-Charakter.
3. Durch geeignete elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten können härtere bzw. weichere Ionen erzeugt werden.



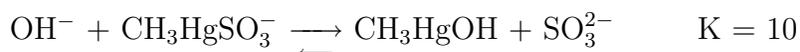
Vergleich der Konzepte von *Drago* et al. und *Pearson*:

- Drago betrachtet immer nur ein Säure–Base–Paar separat
- HSAB betrachtet immer nur zwei Säure–Base–Paare

Zur Konkurrenz zwischen Säurestärke und HSAB HSAB gilt nur, wenn Säure–Base–Stärke nicht das Geschehen dominiert (vgl. Dissoziationsverhalten von Säuren und Basen).



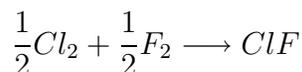
In gleicher Weise kann die *sehr starke, harte Base* OH^- die *schwächere weiche Base* SO_3^{2-} von der *weichen Säure* CH_3Hg^+ verdrängen:



4.6 Elektronegativitäten (EN) – χ

4.6.1 Elektronegativitäten nach Pauling

Linus Pauling war der erste, der den Begriff der Elektronegativität eingeführt hat. Er hat dafür einen Vergleich der Dissoziationsenergien durchgeführt.



$$E_D(\text{Cl}_2) = 240 \text{ kJ mol}^{-1}; E_D(\text{F}_2) = 155 \text{ kJ mol}^{-1};$$

(Abstossung der freien e-Paare ist bei F_2 beachtlich).
 $E_D(\text{ClF}) = 249 \text{ kJ mol}^{-1}$

Definition eines ”kovalenten Erwartungswertes“:

$$E_D^{ber}(\text{ClF}) = \frac{1}{2}(E_d(\text{Cl}_2) + E_D(\text{F}_2)) = \frac{240 + 155}{2} = 198 \text{ kJ mol}^{-1}$$

In späteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass das arithmetische Mittel eine bessere Grundlage zur Berechnung der Erwartungswerte ist:

$$E_D^{ber}(\text{ClF}) = \sqrt{E_d(\text{Cl}_2) + E_D(\text{F}_2)}$$

bzw. allgemein

$$E_D^{ber}(AB) = \sqrt{E_d(AA) + E_D(BB)}$$

Dieses ist seither die Grundlage zur Bestimmung von Elektronegativitäten nach Pauling.

Dabei wird die Differenz von Erwartungswert im kovalenten Grenzfall und tatsächlich beobachteter Dissoziationsenergie, die sogenannte **ionische Resonanzenergie** ΔE_D , die durch den effektiven Ladungstransfer zustande kommt, zugrunde gelegt, um die Elektronegativitätsdifferenz zwischen zwei Elementen zu bestimmen:

$$\Delta\chi_P = \sqrt{\Delta E_D}$$

$$\Delta\chi_P(\text{ClF}) = \sqrt{\frac{51}{96.6}} = 0.73$$

Der Teiler 96.6 ist der Umrechnungsfaktor von [eV] (ursprüngliche Paulingskala) in [kJ mol⁻¹].

Wiederum wurden viele Wertepaare ausgewertet und auf einen wählbaren Fixpunkt bezogen ($\chi(\mathbf{F}) = \mathbf{4.0} \hat{=}$ Fixpunkt der Paulingschen Elektronegativitätsskala).

Von den so gebildeten Mittelwerten weichen die Einzelwerte (s.o) mit gewissen Breiten ab : $\Delta\chi_P(\text{ClF}, \text{Mittelwerte}) = 0.82$.

4.6.2 Elektronegativitäten nach Allred und Rochow

$$\chi_{AR} = 3590 \frac{Z_{eff}}{r^2} + 0.744; r = \text{Kovalenzradius}$$

Aus dieser Definition wird klar, dass die Elektronegativität nicht allein von der Art der Atome abhängen kann. Sie ist vielmehr auch ein Mass für den Valenzzustand:

$$\chi(C, sp^3) = 2.48 \leq \chi(C, sp^2) = 2.75 \leq \chi(C, sp) = 3.29$$

Orbitale mit hohem s-Charakter sind elektronegativer als andere. Das hat in neuerer Zeit zur Ermittlung von Orbitalelektronegativitäten auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen geführt.

Kovalenzradien Kovalenzradien werden aus den Abständen in Elementstrukturen bestimmt. Auch sie gelten immer nur für bestimmte Koordinationszahlen.

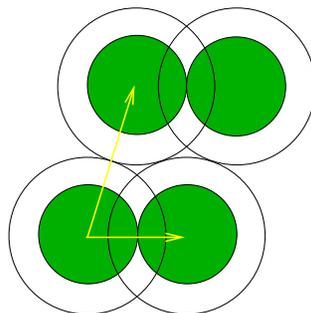


Abbildung 43: Bestimmung der Kovalenzradien aus Elementstrukturen

Für Elemente, die molekular kristallisieren wie z.B. O_2 oder F_2 können Kovalenz- (r_{kov}) und Van der Waals Radien (r_{vdW}) aus einer Struktur bestimmt werden nach

$$d_{\text{bindend, Einfachbindung}} = 2r_{kov}; \quad d_{\text{nichtbindend}} = 2r_{vdW}$$

Für die **Abstände in polaren Bindungen** muss eine Korrektur eingeführt werden:

$$d_{AB} = r_{kov}^A + r_{kov}^B - |q| \Delta\chi$$

mit q = Ladung.

4.6.3 Elektronegativitäten nach Mulliken

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_P^{val} + EA^{val}); \quad \text{Werte in [eV]}$$

I_P^{val} und EA^{val} sind die entsprechenden Werte für bestimmte Valenzzustände, die aus den Übergängen zwischen Grund- und angeregten Zuständen quantenmechanisch ermittelt werden.

Die Einzelwerte werden dann entsprechend der betrachteten Hybride zu Mittelwerten I_P und EA verarbeitet, die mittlere Orbital-Elektronegativitäten

für die Hybride liefern.

Umrechnung: Mulliken auf Paulingskala (PS)

$$\chi_{M,PS} = 0.336(\chi_M - 0.615) \quad \text{bzw.}$$

$$\chi_{M,PS} = 0.168(I_P^{val} + EA^{val} - 1.23); \quad \text{Werte in [eV]}$$

4.6.4 Elektronegativitäten nach Mulliken und Jaffé

Die Elektronegativitäten nach *Mulliken* und *Jaffé* sind Funktionen von Valenzzustand **und** Ladung q . Das ist folgerichtig, weil I_P^{val} und EA^{val} von beiden Größen abhängen.

Ansatz: Der Verlauf der Gesamtenergie eines Atoms in Abhängigkeit von der Ladung lässt sich durch eine quadratische Gleichung beschreiben:

$$E = \alpha q + \beta q^2$$

Die Elektronegativität nach Mulliken und Jaffé wird als die Steigung dieser Kurve definiert, die Charakteristika sowohl von I_P (positive Ladung q) als auch von EA (negative Ladung q) enthält.

$$\chi_{MJ} = \frac{\delta E}{\delta q} = a + bq$$

mit $a = \alpha$ und $b = \beta$. Für $q = 0$ gilt $\chi_{MJ} = \chi_M = a$.

Das Glied bq berücksichtigt die Veränderung von χ mit der Ladung.

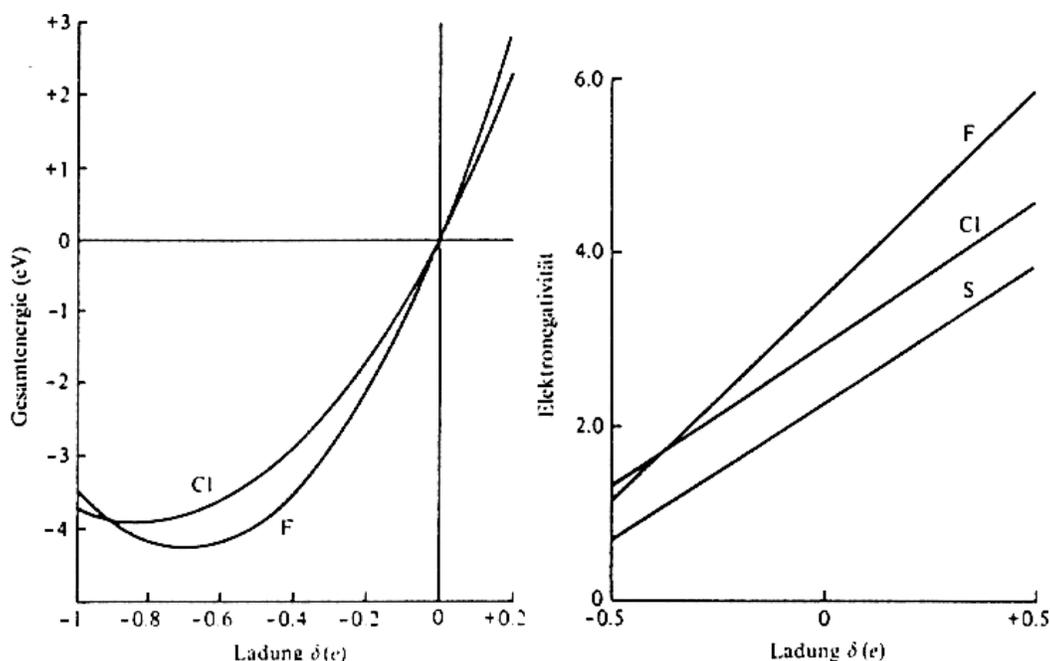


Abbildung 44: Korrelation des effektiven Ladungsübertrags mit der Elektronegativität

Weil E eine kontinuierliche Funktion ist (Abb. 44), kann man den effektiven Ladungsübertrag und die Elektronegativität miteinander korrelieren. Zum Beispiel ist

$$\chi_{MJ}(I^{+0.4}) = \chi_{MJ}(F^{\pm 0})!$$

Der Verlauf der Elektronegativitäten mit der Ladung zeigt für S, Cl und F eine deutlich unterschiedliche Elektronenaufnahmekapazität: Während die starke Elektronenaffinität von F schnell abklingt und damit die Elektronegativität bald schwächer ist als die von Cl, verlaufen die Geraden für Cl und S praktisch parallel mit einer konstant höheren Elektronegativität für Cl.

Die Elektronegativität nach Mulliken und Jaffé ist eine quasi absolute Grösse, weil sie aus fundamentalen Eigenschaften hergeleitet wird.

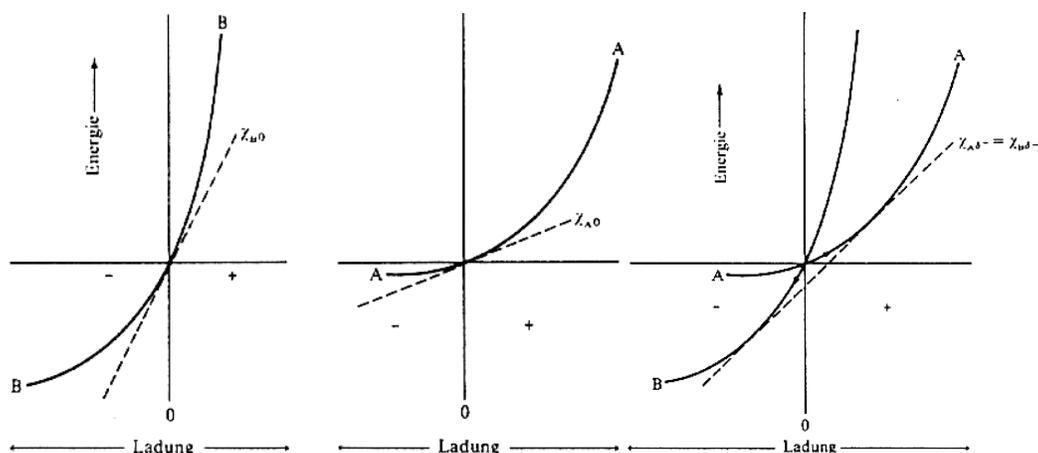


Abbildung 45: Beziehung zwischen der Ionisierungsenergie / Elektronenaffinitätskurve (ausgezogene Linie) und der dazugehörigen Elektronegativität (gestrichelte Linie) für ein stärker elektronegatives Element B (links) und ein weniger elektronegatives Element A (mitte). In der Abbildung (rechts) ist die Überlagerung dargestellt, bei der die gestrichelte Linie die Tangente die der gemeinsamen Elektronegativität entspricht.

4.6.5 Zum Gebrauch von Elektronegativitäten

Nach *Sanderson* (1954) bewirkt der Elektronegativitätsunterschied $\Delta\chi$ solange einen Ladungsübertrag zwischen zwei Atomen bis sich ihre Elektronegativitäten angeglichen haben. Genau dieser Vorgang tritt bei jeder Verbindungsbildung auf.

Merke: In einer Verbindung bekommen benachbarte Elemente paarweise dieselbe Elektronegativität.

Die resultierende mittlere Elektronegativität ist nach *Sanderson* das arithmetische Mittel der Elektronegativitäten der Elemente. Mit Hilfe der Mulliken–Jaffé–Formel kann damit die effektive Ladung für die beteiligten Atome angegeben werden:

$$q_{\text{Sanderson}}(\text{Na}, \text{NaF}) = -q_{\text{Sanderson}}(\text{F}, \text{NaF}) = \frac{a(\text{F}) - a(\text{Na})}{b(\text{F}) + b(\text{Na})}$$

Man erhält mit $q(\text{Na}) = +0.43$ einen Wert der selbst in dieser klassischen Ionenverbindung weit von den formalen Ladungen $+1$ entfernt ist.

Mit Hilfe der Elektronegativität kann man nun auch die Trennung zwischen ionischen und kovalenten Verbindungen bzw. Bindungen besser definieren. Dazu dient der prozentuale Ionencharakter P :

$$P = 16\Delta\chi + 3.5(\Delta\chi)^2 \quad \text{mit } P_{kov} = 0 \text{ und } P_{ion} = 100\%.$$

P wird verstanden als % der formalen Gesamtladung. Auf diese Weise kann man mit der Gleichung für das Dipolmoment effektive Ladungen q und Dipolmomente μ in Beziehung setzen:

$$\mu = qd \quad (\text{Ladung} \cdot \text{Abstand}).$$

Mit Hilfe des beobachteten Dipolmomentes berechnet man für HCl $q(\text{H}) = +0.17 = -q(\text{Cl})$. Mit den Koeffizienten von Mulliken und Jaffe erhält man $q(\text{H}) = 0.09$. Mit solchen Diskrepanzen muss bei vereinfachten Betrachtungen dieser Art gerechnet werden. Das liegt u.a. auch daran, dass in die beobachteten Dipolmomente noch andere Effekte eingehen als die reine Bindungspolarität.

4.6.6 Welches System von Elektronegativitäten soll man wählen?

1. Hybridisierung bekannt $\longrightarrow \chi_{MJ}$
2. Hybridisierung nicht bekannt \longrightarrow freie Wahl
3. genauer, aber schwieriger zu handhaben sind Orbital-Elektronegativitäten (z.B. nach *M. Böhm*).
4. für die Betrachtung von funktionellen Gruppen können Gruppen-Elektronegativitäten benutzt werden (z.B. um induktive Effekte abzuschätzen).

Gruppen-Elektronegativitäten können erhalten werden aus

1. kinetischen Daten oder
2. über Kombination der Einzel-Elektronegativitäten.

Gruppen von Atomen haben in der Regel kleinere b-Werte. Sie können also Ladungen besser stabilisieren (delokalisieren) und damit grössere Δq -Werte unterbringen (vgl. auch Redoxstabilität grosser (Bio-) Moleküle).

Tabelle 13: Elektronegativitätswerte für einige häufig vorkommende Gruppen

Gruppe	Experimentelle Methoden		Rechnungen			
	“beste” ^a	andere ^b	χ_C ^c	χ_G ^d	a' ^e	b' ^e
CH ₃	2.3	2.34, 2.63	2.28	2.30	7.45	4.64
CH ₂ CH ₃			2.29	2.32	7.52	3.78
CF ₃	3.35		3.55	3.32	10.50	5.32
CCl ₃	3.0	2.76, 3.03	2.83	3.19	10.12	4.33
CBr ₃		2.65	2.59	3.10	9.87	3.96
Cl ₃			2.51	2.96	9.43	3.77
NH ₂		1.7, 2.99, 3.40	2.50	2.78	8.92	5.92
NF ₂			3.62	3.78	11.89	6.77
N(CH ₃) ₂			2.37	2.61	8.50	3.79
OH		2.3, 3.51, 3.6, 3.89	2.86	3.42	10.80	8.86
CN	3.3	3.11, 3.17, 3.22, 3.27	41.7	3.76	11.83	6.47
COOH	2.85	2.84, 2.88, 2.97, 3.50		3.36	10.62	5.43
NO ₂	3.4	3.2, 3.45, 3.92		4.32	13.51	6.93
C(O)OCH ₃				3.50	10.05	4.68
C ₆ H ₅	3.0	3.01, 3.13, 3.18	2.50	2.58	8.31	3.60

^a P.R. Wells, *Progr. Phys. Prg. Chem.* **6**, 111 (1969).

^b Verschiedene experimentelle Methoden, hauptsächlich Infrarot-Spektroskopie, um den Streubereich der Werte zu zeigen. Einzelheiten bei J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **69**, 3284 (1965); **70**, 2086 (1966).

^c A. F. Clifford, *J. Phys. Chem.* **63**, 1227 (1959).

^d Werte nach der Pauling-Skala, berechnet durch Elektronegativitätsausgleich (vgl.^e).

^e Die a' - und b' -Werte entsprechen annähernd den a - und b -Werten im Mulliken-Jaffé-System. Aus J. C. Watts, Doctoral Dissertation, University of Maryland, College Park, 1971. Siehe auch J. E. Huheey, *J. Org. Chem.* **31**, 2365 (1966).

5 Kovalente Bindung

Die Stärke der kovalenten Bindung kann nach Pauling/Sanderson mit der Beziehung

$$E_D^{AB} = \sqrt{E_D^{AA} \cdot E_D^{BB}}$$

bestimmt werden. Ionische Beiträge ΔE_D^{AB} werden dabei über $\Delta\chi$ berücksichtigt.

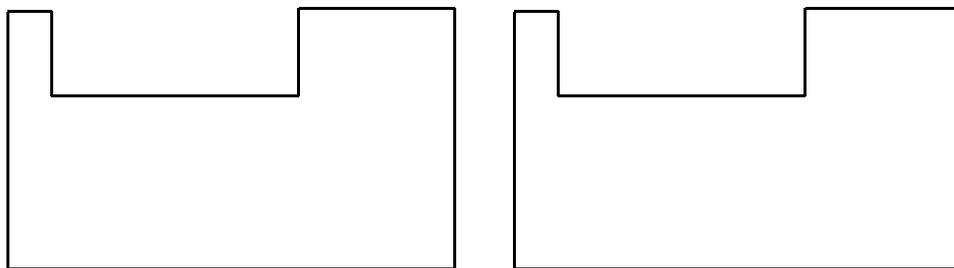


Abbildung 46: Betrachtungen zur Stärke der homoatomaren chemischen Bindung im Periodensystem

Merke: Die Zahl der klassischen chemischen Bindungen (Zwei-Elektronen–Zwei-Zentren–Bindungen), die ein Element in einer Verbindung eingeht, wird als die Valenz des betreffenden Elementes in dieser Verbindung bezeichnet.

Da nicht nur die Atome sondern auch Moleküle diskrete Energieniveaus zeigen (Molekülspektroskopie), werden die elektronischen Zustände bzw. die Elektronenstrukturen von Molekülen ebenso wie bei Atomen mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben.

Eine direkte Lösung der Schrödingergleichung ist aber wie schon bei Atomen mit mehr als einem Elektron nicht möglich.

Man nähert deshalb die Lösung des Problem iterativ an, indem man von einem sinnvollen, naturgemäss aber nicht optimalen Modell ausgeht. Dabei werden Gütekriterien wie das Erreichen der niedrigsten Energie optimiert:

Jedes (unvollständige) Modell muss energetisch ungünstiger sein als der reale Zustand.

5.1 Valenzstruktur-Theorie – VB-Theorie

Die VB-Theorie ist eine Elektronenpaar-Theorie; es wird also immer von 2-Elektronen- n -Zentren-Zuständen ausgegangen. In der Regel ist $n=1,2,3$ mit $n=1$ freies bzw. inertes Elektronenpaar $n=2$ 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung und $n=3$ 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung (vgl. Diboran).

Dabei werden die Wellenfunktionen passend zur Geometrie bzw. zu den erwarteten Bindungsrichtungen kombiniert. Diese Kombination darf aber nur eine Änderung des Koordinatensystems sein; sie darf die Energie insgesamt nicht verändern!

Tabelle 14: Beschreibung der Bindung in H_2

Wellenfunktion	Energie [kJ mol] ⁻¹	Abstand [pm]	Bemerkungen
$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)}$	-24	90	keine Orbital-Wechselwirkung
$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \cdot \Psi_{B(1)}$	-303	86.9	Heitler-London, Austausch-Wechselwirkung
	-365	74.3	Berücksichtigung der Abschirmung
$\Psi = \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \cdot \Psi_{B(1)} + \lambda \cdot \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{A(2)} + \lambda \cdot \Psi_{B(1)} \cdot \Psi_{B(2)}$	-388	74.9	ionische Grenzstrukturen $H^+ - H^- \longrightarrow H - H$ $\longrightarrow H^- - H^+$
$\Psi = \Psi_{kov} + \lambda \cdot \Psi_{H^+H^-} + \lambda \cdot \Psi_{H^-H^+}$ (3)			
$\Psi_{beobachtet}$	-458	74.1	zusätzliche Korrektur: u.a. korrelierte Bewegung der Elektronen

Hybridisierung in Methan

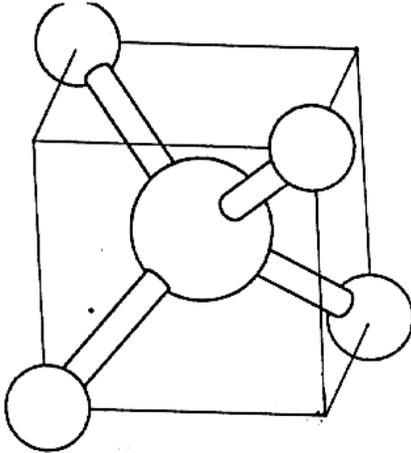


Abbildung 47: Das Methanmolekül. Das Zentralatom C hat ein 2s- und drei 2p-Orbitale, die vier H-Atome je ein 1s-Orbital. Die beobachtete Symmetrie im Grundzustand ist tetraedrisch (T_d).

Es gibt keine Kombination aus je einem Orbital von C und von H, die vier gleiche Bindungen erzeugen könnte. Es gibt auch keine vier gleichen Bindungen im quantenmechanischen Sinn. Die elektronischen Niveaus (Eigenwerte der elektronischen Wellenfunktion) in Methan sind nicht vierfach entartet(!), sondern spalten in 1 + 3 auf, wie man spektroskopisch beobachten kann!

Die VB-Theorie kombiniert die Atomorbitale so, dass vier äquivalente Bindungen möglich sind:

1. \longrightarrow Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen an C, die mit den s-Orbitalen von H überlappen.
2. Im quantenmechanischen Sinn besteht jede dieser Bindungen aus Anteilen von zwei Bindungen im Verhältnis (1:3)/4.
3. Die Hybridisierung der C-Atomorbitale ist ein Gedankenexperiment, das der Bindungsbildung vorangestellt wird:



Dieser Vorgang benötigt 407 kJ Promotionsenergie pro mol, liefert also keine Energie, da er am isolierten C-Atom durchgeführt wird.

4. Die Energie zur (exothermen!) Verbindungsbildung liefert die Bildung der C-H-Bindungen. So ist CH_4 um 895 kJ mol^{-1} stabiler als $CH_2 + 2H$.

Hybridorbitale

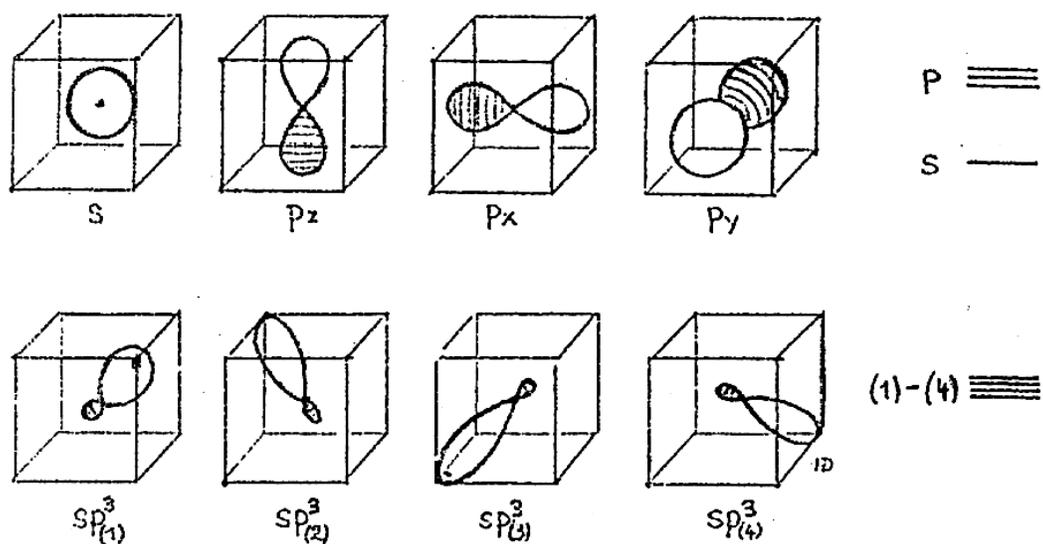


Abbildung 48: Hybridorbitale

$$sp_{(1)}^3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(1s + 1p_x + 1p_y + 1p_z)$$

$$sp_{(2)}^3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(1s - 1p_x - 1p_y + 1p_z)$$

$$sp_{(3)}^3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(1s - 1p_x + 1p_y - 1p_z)$$

$$sp_{(4)}^3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(1s + 1p_x - 1p_y - 1p_z)$$

Diese Funktionen sind Linearkombinationen aus s , p_x , p_y und p_z . Sie sind normiert und orthogonal, stellen also ebenfalls eine Basis dar wie die Ausgangsfunktionen. Ihre Einzelelektronen-Dichteverteilung Ψ^2 ist aber nicht mit der Tetraedersymmetrie konform.

Symmetriegerichte Orbitale

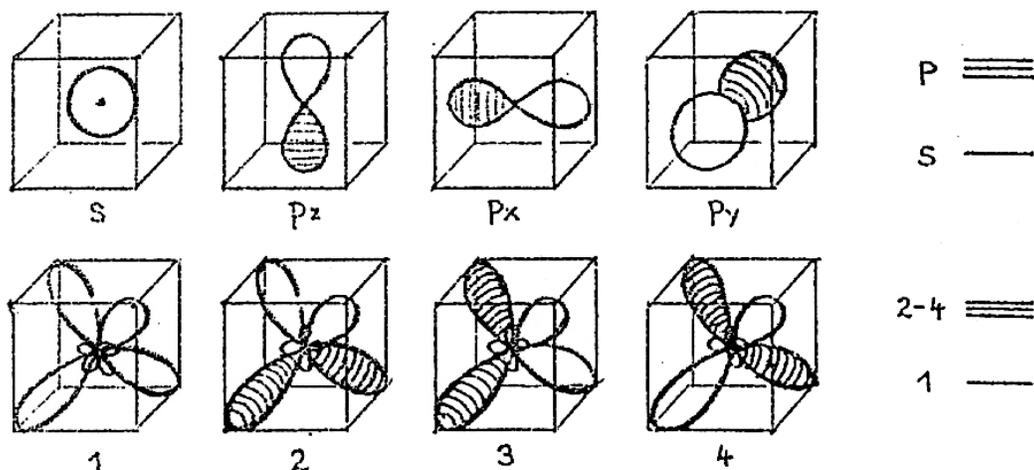


Abbildung 49: Symmetriegerichte Orbitale

$$\Psi_{(1)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \left(1sp_{(1)}^3 + 1sp_{(2)}^3 + 1sp_{(3)}^3 + 1sp_{(4)}^3 \right) \quad \text{s-artig}$$

$$\Psi_{(2)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \left(1sp_{(1)}^3 + 1sp_{(2)}^3 - 1sp_{(3)}^3 - 1sp_{(4)}^3 \right) \quad p_z\text{-artig}$$

$$\Psi_{(3)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \left(1sp_{(1)}^3 - 1sp_{(2)}^3 - 1sp_{(3)}^3 + 1sp_{(4)}^3 \right) \quad p_x\text{-artig}$$

$$\Psi_{(4)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \left(1sp_{(1)}^3 - 1sp_{(2)}^3 + 1sp_{(3)}^3 - 1sp_{(4)}^3 \right) \quad p_y\text{-artig}$$

Alle Funktionen $\Psi_{(1)}^2$ bis $\Psi_{(4)}^2$ haben die richtige Symmetrie. Sie gehören zu zwei Gruppen von denen die eine nicht (s-artig \rightarrow a-Zustand) und die andere dreifach entartet ist (p-artig \rightarrow t-Zustand). Es ist klar, dass sich die zugehörigen Energieniveaus unterscheiden.

Regeln zur VB-Theorie

1. Charakter der Atome ändert sich im Molekül wenig; Bindungen werden zwischen Atompaaren geschlossen;
2. Valenzstruktur entspricht Lewisformeln \rightarrow Hybridbildung
mehrere Lewisformeln \rightarrow mehrere Valenzstrukturen
 \Rightarrow Resonanz;

3. Elektronenpaare werden Bindungen zugeordnet \rightarrow Singulett- Valenz-
zustände
 \implies alle Elektronen sind gepaart.
4. Aufspaltung in kovalente und ionische Anteile beschränkt die Methode.
5. Es gibt genau so viele Valenzbondorbitale wie Atomorbitale.

Auswahl der Grenz- oder Resonanzstrukturen

1. maximale Anzahl von Bindungen erzeugen;
2. wirkliche Anordnung der Atome muss berücksichtigt sein;
3. die Ladungsverteilung sollte vernünftig sein;
schlecht: $A^- - B^+ - C^+ - D^-$ geringes Gewicht in Ψ
schlecht: $Li^- - F^+$ geringes Gewicht in Ψ
gut: $A^+ - B^- - C^+ - D^-$; $Li^+ - F^-$
4. alle Grenzstrukturen müssen die gleiche Anzahl von gepaarten Elektronen haben.

Bestimmung der formalen Ladungen q_f nach der Formel

$$q_f = N_A - N_M = N_A - N_{nb} - \frac{1}{2}N_b$$

- N_A = Zahl der Valenzelektronen am freien Atom
 N_M = Zahl der Valenzelektronen im Molekül für das entsprechende Atom
 N_{nb} = Zahl der Valenzelektronen in nichtbindenden Elektronenpaaren
 N_b = Zahl der Valenzelektronen in bindenden Elektronenpaaren

$$q_f(C) = 4 - 2 - \frac{1}{2}6 = -1$$

$$q_f(O) = 6 - 2 - \frac{1}{2}6 = +1$$

Dabei wird der Einfluss der Elektronegativitäten vernachlässigt.

Tatsächlich ist die Bindung zum O-Atom hin polarisiert, sodass die effektiven Ladungen sehr viel geringer sind ($\mu(\text{CO})=0.4 \cdot 10^{-30}$ Cm bzw. = 0.12 D).

5.1.1 VSEPR–Theory – Valence-Shell-Elektron-Pair-Repulsion

Die VSEPR -Theory wurde von *Nyholm* und *Gillespie* formuliert. Sie korreliert die Valenzbindungen mit der Geometrie. Dabei werden die unterschiedlichen Arten von Elektronenpaaren hinsichtlich ihres Raumbedarfes klassifiziert.

Vorgehen

1. Aufstellung einer plausiblen Geometrie, d.h. Ermittlung der Koordinationszahl unter Berücksichtigung von freien Elektronenpaaren als Liganden;
 - (a) KZ = 2 \rightarrow linear
 - (b) KZ = 3 \rightarrow trigonal planar
 - (c) KZ = 4 \rightarrow tetraedrisch
 - (d) KZ = 5 \rightarrow trigonal bipyramidal
 - (e) KZ = 5 \rightarrow quadratisch pyram.
 - (f) KZ = 6 \rightarrow oktaedrisch
2. Aufstellung plausibler Lewis-Strukturen mit Zwei-Elektronen–Zwei-Zentren–Bindungen;
3. alle Elektronenpaare auf grösstmöglichen Abstand bringen (wegen Elektron-Elektron-Repulsion);
4. σ -Bindungen festlegen;
5. π -Bindungen hinzufügen;

Verschiedene Grenz- bzw. Resonanzstrukturen tragen der Tatsache Rechnung, dass die Lewis-Formulierung (VB-Struktur) eine zu starke Lokalisierung der Elektronen impliziert (vgl. H-H-Bindungsbeschreibung).

Reihung der Abstossung bzw. des Platzbedarfes von Elektronenpaaren (Nyholm-Gillespie-Regeln)

(LP = freies Elektronenpaar; BP = bindendes Elektronenpaar; LP und BP kann man heute "sehen" mit Hilfe quantenmechanischer oder experimenteller Methoden, z.B. über Elektronendichtebestimmungen).

1. Der Platzbedarf bzw. die Abstoßung staffelt sich wie folgt:

$$LP - -LP > LP - -BP > BP - -BP$$

BP „spüren“ das effektive Feld von (mindestens) zwei Kernen, LP nur das von einem. BP werden deshalb stärker kontrahiert und abgeschirmt.

2. Doppelbindungen benötigen mehr Platz als Einfachbindungen;
3. BP zu elektronegativen Substituenten benötigen weniger Platz (werden stärker kontrahiert);
4. LP sind zueinander in trans-Stellung, wenn alle für sie möglichen Positionen äquivalent sind.

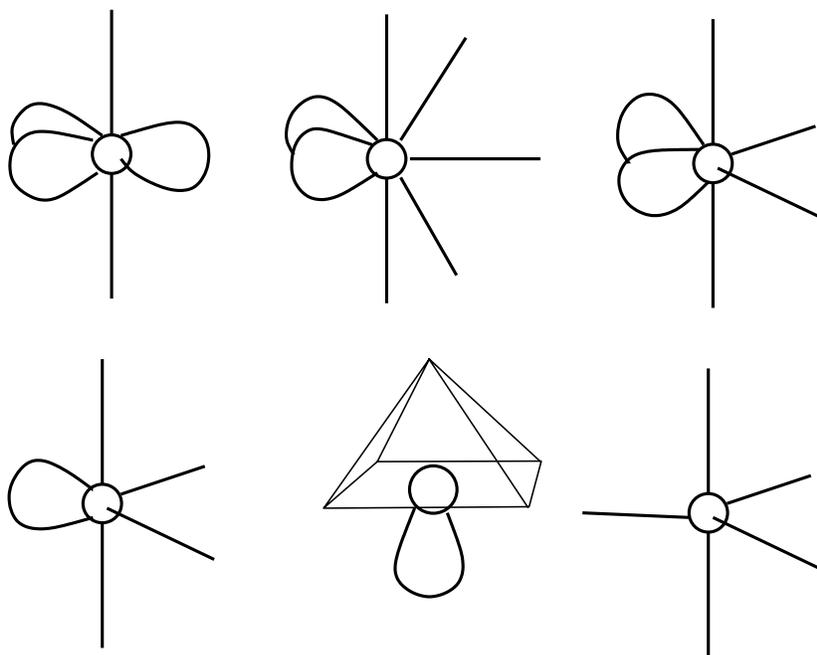


Abbildung 50: Beispiele zum Platzbedarf von Elektronenpaaren

Grenzen der VSEPR-Theorie

1. Schlecht bei sehr ionischen Bindungssituationen ($Li_2O(LP)_2$ ist linear und nicht gekrümmt);

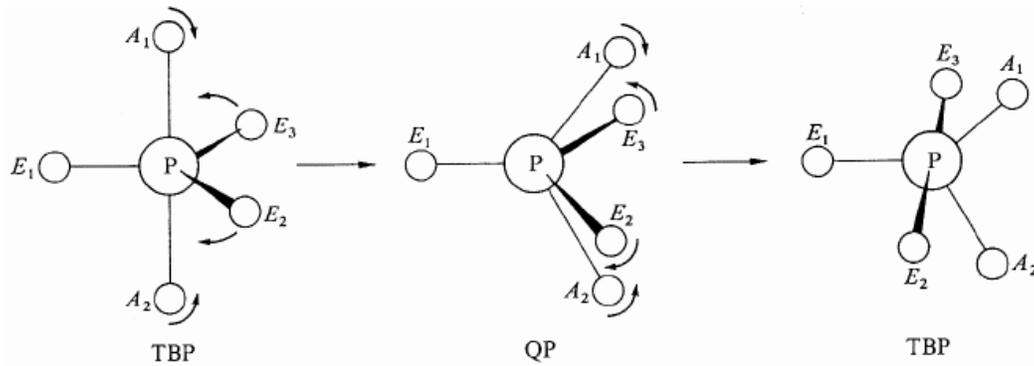


Abbildung 51: Berri-Pseudo-Rotation

2. $M^{2+}X_2$ (M= E2; X=Hal bzw. E17) können nicht erklärt werden. VSE-PR würde lineare Anordnung X – M – X fordern; beobachtet wird in der Gasphase CaF_2 mit 160° ; $SrF_2, BaF_2, BaCl_2, BaBr_2, BaI_2$ mit etwa 110°
 - (a) Übergang ionisch – kovalent;
 - (b) d-Orbitaleinfluss bei M !
 - (c) Relativistische Effekte bei schweren Elementen (Ba)!
3. $SbBr_6^{3-}, TeCl_6^{2-}$ und $TeBr_4^{2-}$ sind unverzerrt oktaedrisch – das LP ist sterisch nicht wirksam und liegt als kugelsymmetrisches s-artiges Orbital vor.

5.2 Iod, Iodhalogenide und Polyiodide

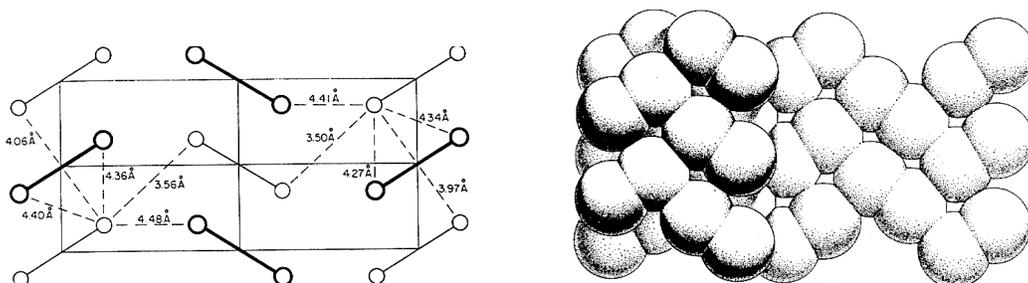


Abbildung 52: Struktur von Iod

Ebensowie bei den leichten Hauptgruppenelementen und bestimmten Übergangselementen kennt man heute Element-Element-Bindungen bei schweren Hauptgruppenelementen (einschliesslich Mehrfachbindungen).

Interhalogenverbindungen

Verb.	Elektronen	abnehmende Stärke der Bindung
XY	14	<i>IF, BrF, ClF, ICl, BrCl, IBr, Cl₂, Br₂, F₂, I₂</i>
XY ₃	28	<i>IF₃, BrF₃, ClF₃, (ICl₃)₃</i>
XY ₅	42	<i>IF₅, BrF₅, ClF₅</i>
XY ₇	56	<i>IF₇</i>

Iod hat eine Sonderstellung wegen seiner Grösse und seiner Elektronegativität.

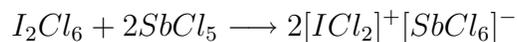
ICl_2 $3 \cdot 7 = 21e^- \rightarrow$ Radikal \rightarrow Elektronenaufnahme oder Abgabe
 $\text{ICl}_2^-, \text{ICl}_2^+$

X_3^-	22e	$I_3^-, I_2Br^-, I_2Cl^-, IBr_2^-, ICl_2^-$ $IBrCl^-, IBrF^-, Br_3^-, BrCl_2^-, Cl_3^-$
X_4^-	30e	I_4^{2-}, Br_4^{2-}
X_5^-	36e	$I_5^-, I_4Cl^-, I_2Cl_3^-, ICl_4^-$ $I_4Br^-, I_2Br_3^-$ $I_2Br_2Cl^-, I_2BrCl_2^-, IBrCl_3^-$ $ICl_3F^-, IF_4^-, BrF_4^-, ClF_4^-$
X_7^-	50e	$I_7^-, I_6Br^-, IF_6^-, Br_6Cl^-$
X_8^{2-}	58e	I_9^{2-}
X_9^-	64e	I_q^-
X_{16}^{4-}	116e	I_{16}^{4-}

Auch polykationische Verbindungen solcher Elemente sind in letzter Zeit zunehmend charakterisiert worden:

ClF_2^+	ClF_4^+	ClF_6^+
Cl_2F^+	BrF_4^+	BrF_6^+
BrF_2^+	IF_4^+	IF_6^+
ICl_2^+		

Darstellung durch Einwirkung starker Lewisäuren auf die Neutralverbindungen.



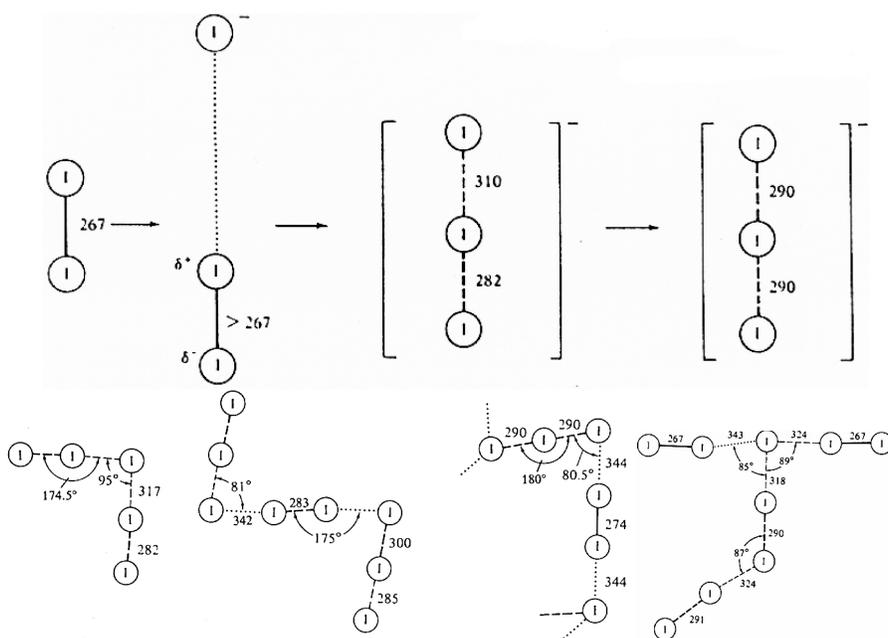


Abbildung 53: Die Polyiodidbildung tritt sehr ausgeprägt auf

5.3 Edelgasverbindungen

Erste Edelgasverbindungen ohne „richtige“ chemische Bindungen waren die Clathratverbindungen, z.B. von p-Hydroxybenzol wie $[C_6H_4(OH)_2]_3E$ mit $E = Ar, Kr, Xe$ bzw. Gashydrate wie $Xe_8[(H_2O)_{46}]$, die bei erhöhtem Edelgasdruck auf wässrige Lösungen bzw. Wasser kristallin ausfallen.

Die anästhetische Wirkung von Xe wird auf eine Veränderung der Struktur des Wassers im Gehirn zurückgeführt.

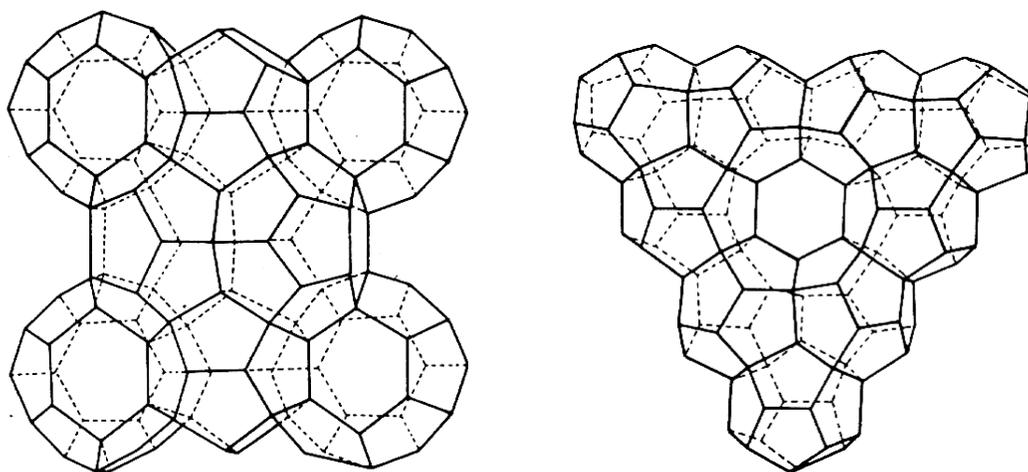


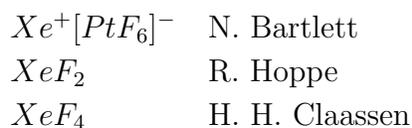
Abbildung 54: Struktur von Chlathrat I (links) und von Chlathrat II

„Echte Edelgasverbindungen“

Aus chemischen und physikalischen Untersuchungen war Anfang der fünfziger Jahre klar, dass Xenonverbindungen mit Fluor bzw. mit sehr starken Oxidationsmitteln wie PtF_6 darstellbar sein sollten.

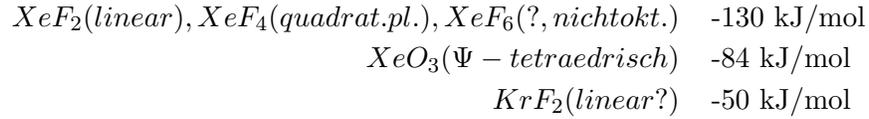
Die erste Ionisierungsenergie von Xe ist etwa gleich der von O.

Praktisch zeitgleiche Darstellung (ca. 1962) von



Binäre Verbindungen

Ungefähre Stärke der chemischen Bindungen:



Verbindung	Geometrie	Eigenschaften
$XeOF_4$	Ψ -oktaedrisch	stabil
XeO_2F_2	Ψ -trigonal bipy.	metastabil
XeO_3	Ψ -tetraedrisch	explosiv
XeO_3F_2		
XeO_6^{4-}	oktaedrisch	
$HXeO_6^{3-}$		
$H_2XeO_6^{2-}$		
$H_3XeO_6^-$		
$Cs[XeF_7]$		Zersetzung $T > 50^\circ\text{C}$
$Cs_2[XeF_8]$	quadrat. Antiprisma	stabil $T < 400^\circ\text{C}$
$K_n^+[XeO_3F^-]_n$		

Säurestärke $\hat{=}$ Fluorierungs- bzw. Oxidationskraft einiger Xenonfluoride:

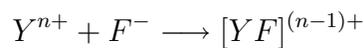


Je stärker die Oxidationskraft desto schneller laufen die Reaktionen ab.

In Form von ternären Metall-Fluoroxenaten kann XeF_6 gespeichert und bei höherer Temperatur wieder freigesetzt werden:



Die Bildung von Fluorokomplexen nach



kann mit der empirischen Beziehung für die Bildungskonstante Q beschrieben werden:

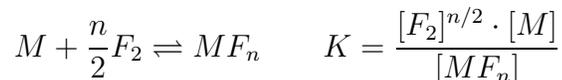
$$\log Q = -1.56 + \frac{0.48q^2}{r}$$

mit q = Ladung und r = Radius.

In der Gasphase wurde das Methylxenonium-Ion nachgewiesen, das eine C-Xe-Bindung mit einer Bindungsenergie von -180 ± 30 [kJ mol⁻¹] aufweist.

5.4 Bedingungen zur Erzeugung höchster Oxidationszahlen

1. Grosse Anzahl von Valenzelektronen am Metallatom;
2. grosse Differenz der Elektronegativitäten zwischen Metall und Oxidationsmittel \rightarrow Oxide, Fluoride;
3. Steuerung der Partialdrucke: Z.B bei Bildung eines MF_n -Fluorids;



Die Zersetzungskonstante ist also proportional zum Fluorpartialdruck $K \propto [F_2]^{n/2}$.

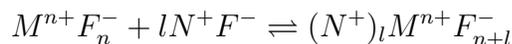
4. Schon bei Normaldruck ergeben sich Materialprobleme bei Synthesen mit elementarem Fluor und Sauerstoff. Man verwendet für
 - (a) F_2 : Monell (Cu-Ni-Legierung überzieht sich mit stabiler Fluoridschicht);
 - (b) O_2 : Silberbehälter (Ag bildet keine stabilen Oxide);
5. andere starke Oxidationsmittel: CrO_3 , $KClO_3$, XeF_n , O_2AsF_6 ;
6. Der lokale Ladungsausgleich verlangt eine grosse Zahl von Anionen um das Kation (vgl. auch (3)) \rightarrow Repulsion der Anionen reduzieren.

OsF_8 gibt es nicht, aber OsO_4 existiert als stabile Verbindung. Allerdings ist Osmiumtetraoxid eine Molekülverbindung die bei 39.5°C schmilzt

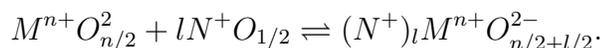
und bei 130°C siedet! Die Os-Atome sind komplett durch O-Atome abgeschirmt, sodass nur noch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den OsO_4 -Einheiten auftreten können.

7. Wenn man die Wechselwirkung verstärkt, z.B. durch Einführen zusätzlicher Kationen (\rightarrow Coulomb-Wechselwirkung), so hilft die resultierende Gitterenergie entscheidend bei der Stabilisierung hoher Oxidationsstufen:

Verminderung der Repulsion durch Erhöhung der Anzahl der Kationen bei Bildung ternärer Verbindungen



bzw.



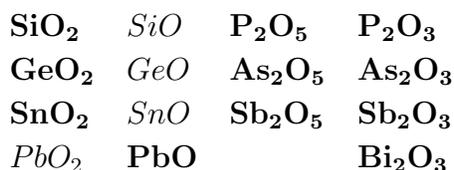
Man verwendet sinnvollerweise niedrig geladene Kationen $N = Li, Na, K, Rb, Cs$.

Verbindungen des fünfwertigen Bismuts Bi^{5+} z.B. sind sehr schwierig herzustellen. Bi_2O_5 gibt es nicht, aber $KBiO_3$ existiert als stabile Verbindung.

5.5 Relativistische Effekte bei schweren Elementen

Niedere Oxidationsstufe – Inertes s-Elektronenpaar Die Neigung höhere Oxide zu bilden folgt bei den schweren Hauptgruppenelementen nicht dem allgemeinen Trend der Elektronegativitäten.

Die schwereren Elemente sollten sich auch leichter hoch oxidieren lassen – das stimmt bei den Hauptgruppenelementen nicht:

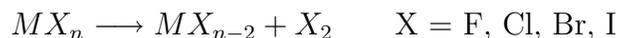


Thermodynamisch stabile Oxide sind fett gedruckt.

PbO₂ ist metastabil und *Bi₂O₅* existiert nicht.

Der in der Tabelle gezeigte Trend zu niedrigeren Oxidationsstufen für die schweren Homologen gilt in den Gruppen E13 bis E17 durchgehend.

Er ist verknüpft mit dem Auftreten freier bzw. (chemisch) inerte Elektronenpaare. Experimentell kann dieser Trend durch die Leichtigkeit geprüft werden, mit der die folgende Reaktion abläuft:



Relativistischer Effekt Bei schweren Elementen werden die s-Elektronen so stark beschleunigt, dass sie relativistische Geschwindigkeiten erreichen, ihre Masse nach der Einstein-Gleichung vergrößern, damit relativ zu langsam sind und in Kernrichtung absinken.

Merke: Bei schweren Hauptgruppenelementen werden die s-Elektronen in den Rumpfbereich hinein kontrahiert.

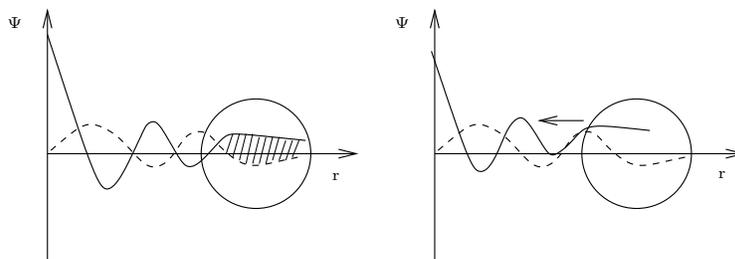


Abbildung 55: Relativistischer Effekt der s-Elektronen

Damit ist der gemeinsame radiale Aufenthaltbereich für eine Mischung der s- und p-Valenzorbitale nicht mehr gegeben und die Orbitale verhalten sich unabhängiger voneinander.

Energetische Betrachtung – die vier ersten Ionisierungsenergien von E14-Elementen (in Ry):

Atom	$I_P(\text{I})$	$I_P(\text{II})$	$I_P(\text{III})$	$I_P(\text{IV})$
C	1.086	2.353	4.621	6.223
Si	0.787	1.577	3.232	4.356
Ge	0.762	1.537	3.302	4.410
Sn	0.709	1.412	2.943	3.930
Pb	0.716	1.450	2.082	4.083

Die energetischen Unterschiede zwischen den Valenzorbitalen zeigen auch diesen Trend, sind aber nicht so ausschlaggebend wie das räumliche Verhalten.

Der relativistische Effekt ist beim Vergleich der Elementstrukturen von leichten und schweren Hauptgruppenelementen (z.B. bei den Pnictiden und Chalcogenen) gut zu erkennen.

5.6 Strukturen der Pnictide (E15)

Phosphor	P_4 , weisser Phosphor	metastabil
	Hittorfscher Phosphor	metastabil
Arsen	As_4 , gelbes Arsen	metastabil
Antimon	Sb_4 , gelbes Arsen	$T > 630^\circ\text{C}$, nur flüssig

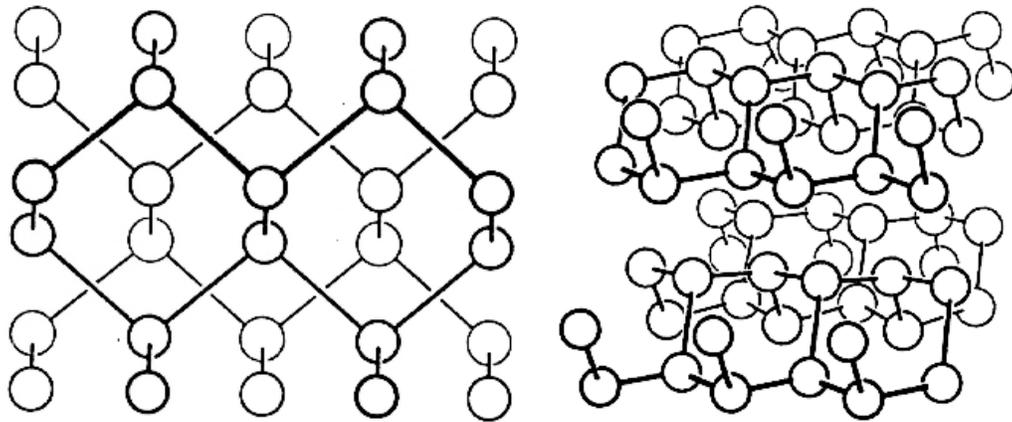


Abbildung 56: Schwarzer Phosphor, die stabile Modifikation des Elements

Phosphor	Schwarzer Phosphor ähnl. α -As-Struktur	stabil
Arsen	graues Arsen α -As-Struktur	stabil
Antimon	graues Antimon α -As-Struktur	stabil
Bismut	α -As-Struktur	stabil

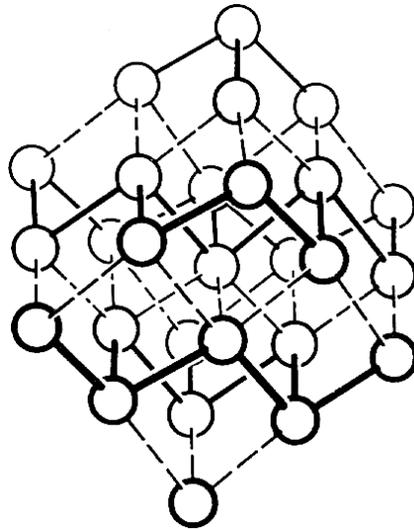


Abbildung 57: α -As-Struktur in Arsen, Antimon und Bismut

5.6.1 Strukturen der Chalcogene (E16)

Schwefel	Ringe, S_∞ -Kette	metastabil
Selen	schwarzes, graues	metastabil
Tellur		
Schwefel	S_8 , Kronenschwefel	stabil
Selen	Se_8 wie Kronenschwefel	stabil
Selen	graues Selen	metastabil
	α-Te-Struktur	
Tellur	graues Tellur	stabil
	α-Te-Struktur	
Polonium	α-Po-Struktur	stabil
	kubisch primitiv !	

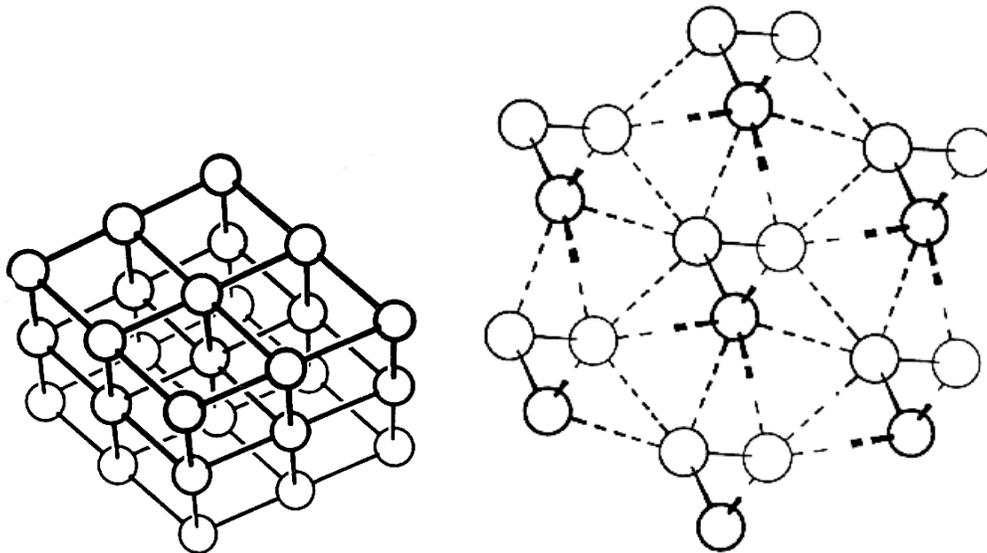
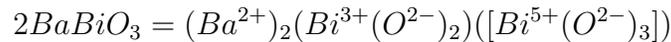
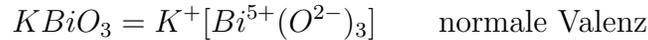


Abbildung 58: α -Polonium-Struktur (links) und Se_8 -Struktur

Bismut und Polonium sind sehr ungewöhnliche **Metalle**. Bi zeigt einen starken Diamagnetismus, während Metalle üblicherweise wegen der Leitungselektronen wenigstens einen Pauli-Paramagnetismus haben.

5.7 Verbindungen mit gemischter Valenz

Unter gemischter Valenz (mixed valence) versteht man das Auftreten unterschiedlicher Oxidationsstufen für ein und dasselbe Element in einer Verbindung:



In $BaBiO_3$ hat Bi eine gemischte Valenz.

Die unterschiedlichen Valenzen können strukturell fixiert sein in Form geometrisch unterschiedlicher Gruppen oder sie sind nicht unterscheidbar, dann spricht man von **Valenzfluktuation**.

Im Zusammenhang mit der Ausprägung des inerten Elektronenpaares bei der Valenzänderung wird der Ausdruck **Valenzinstabilität** benutzt. Auswirkung: Verzerrung der Koordinationssphäre:

5.8 Supraleitung

Solche Valenzfluktuationen können mit Gitterschwingungen koppeln und dann kann der Effekt der **Supraleitung** auftreten.

Betrachtet man eine Schwingung als Teilchen (allgemeiner Dualismus Korpuskel–Welle), so nennt man sie Phonon.

Die Kopplung zwischen Gitterschwingungen und Elektronenbewegung bzw. Elektronentransfer wird als **Elektron-Phonon-Kopplung** bezeichnet und wird mit der sogenannten BCS–Theorie beschrieben.

$BaBiO_3$ ist auch ein Supraleiter.

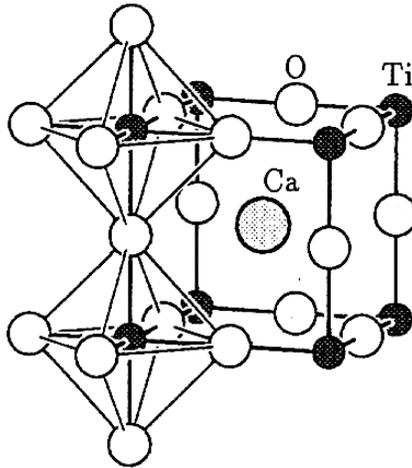
Alle neuen Hochtemperatursupraleiter wie $BaY_2Cu_3O_{6+\delta}$ zeigen Valenzinstabilitäten.

Bei Cu nimmt man an, dass der Jahn-Teller-Effekt den Valenzwechsel begleitet.

Es gibt allerdings viele Verbindungen mit gemischter Valenz, die keine Supraleiter sind. Zum Auftreten der Supraleitung gehören mehrere Bedingungen, deren Wechselspiel man noch nicht genau kennt.

Strukturprinzip der neuen Hochtemperatursupraleiter

Es sind Varianten der Perowskitstruktur: $CaTiO_3$ bzw. ABO_3



$$KZ(Ca)=12 \quad OKZ(Ti)=8 \quad OKZ(O)=4 \quad Ca, 2Ti$$

Abbildung 59: Der Hochtemperatursupraleiter $CaTiO_3$ (ABO_3)

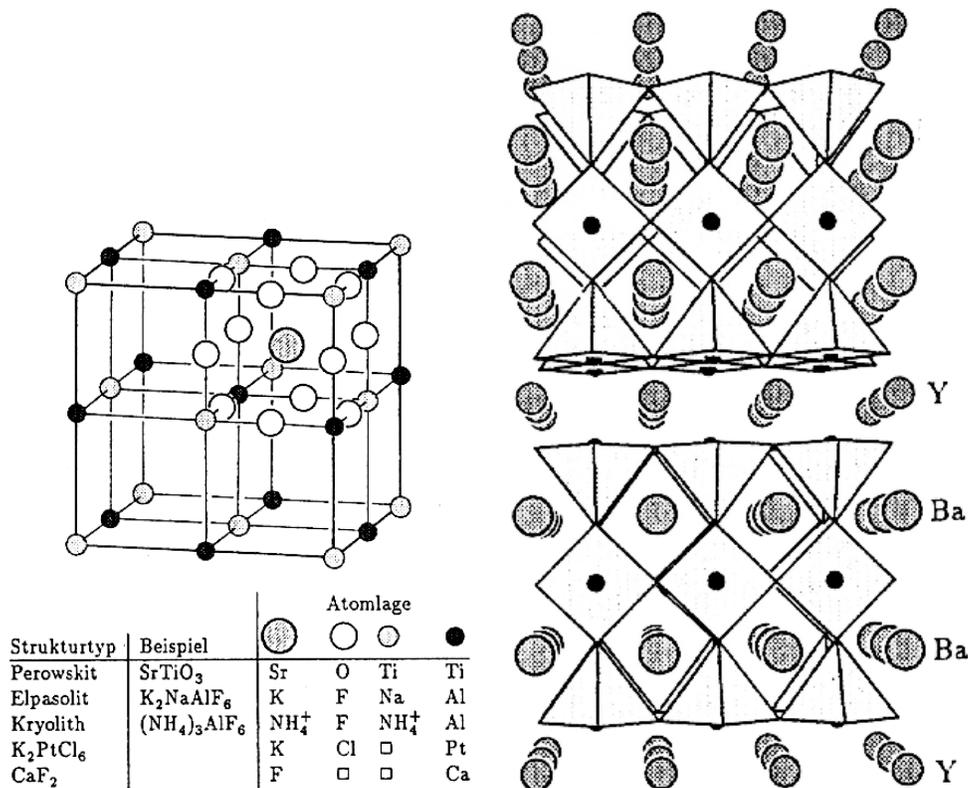


Abbildung 60: links: Überstrukturen des Perowskit-Typs. Nur in einem Oktaeder sind alle Atome eingezeichnet, die Atome auf den Kanten und in den Mitten aller Oktaeder sind gleich.
rechts: YBaCuO

Mit der kubischen Gitterkonstanten sind praktisch alle Abstände fixiert. Das kann nicht häufig ideal zusammen passen. Wenn die Abstände B–O zu kurz sind können durch Hin- und Herschwingen der B-Atome Valenzwechsel induziert werden.

Viele Verbindungen mit dieser Struktur zeigen interessante Eigenschaften, die in verschiedenen Anwendungen benutzt werden: Elektrotechnik, Elektronik, Optoelektronik.

6 Molekülorbitaltheorie

6.1 Grundsätzliches

Die Molekülorbitale sind in der Regel nicht a priori bekannt. Sie müssen angenähert werden. Dazu dienen “gute” Näherungsfunktionen, die man bereits kennt. Diese Ausgangsbasis von Orbitalfunktionen heisst **Basisatz**:

- a) Atomorbitale (AO s) oder
 - b) Slater-Orbitale (SO s) oder
 - c) andere Orbitaldarstellungen wie Gauss-Orbitale (GTO s).
1. Jedes Molekül besteht aus Kernen und Elektronen (Pseudopotenzialnäherung : Aus Rumpfen und Valenzelektronen) und natürlich den Orbitalen (Molekülorbitale – MO s) in denen sich die Valenzelektronen befinden.)
 2. MO's werden als Linearkombinationen von Atomorbitalen (AO's, Ψ_{ij}) entwickelt: linear combination of atomic orbitals (LCAO):

$$\Psi = \sum_{j=1,n} \sum_{i=A,Z} c_{ij} \Psi_{ij} = c_{1A} \Psi_{1A} + c_{2A} \Psi_{2A} + \dots + c_{1B} \Psi_{1B} + \dots + c_{nZ} \Psi_{nZ} \quad (4)$$

i=Orbitalzähler, j=Atomzähler.

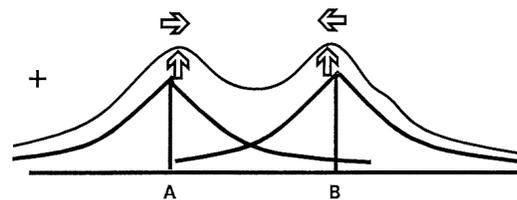
3. Die Elektronen können zu allen Atomen (mehr oder weniger) gehören ebenso alle AO's zu allen MO's beitragen können (Symmetrie entscheidet u.a.).
4. **Es gibt genauso viele MO's wie AO's in dem LCAO-Verfahren benutzt werden!**
5. **Lokalisierte MO's** “entsprechen” Hybriden (Basis-MO's werden so miteinander kombiniert, bis sie in die Hauptbindungsrichtungen ausgerichtet sind).
Delokalisierte MO's beschreiben das spektroskopische Verhalten besser (vgl. Entartungen).

6. Nur Orbitale gleichen **Symmetrieverhaltens** können miteinander kombinieren (Gruppentheorie: Orbitale derselben Darstellung). Alle Orbitale müssen Darstellungen, d.h. sw-Anfärbungen, der zugehörigen Symmetriegruppe sein.

In der MO-Theorie wird die Symmetrie richtig behandelt.

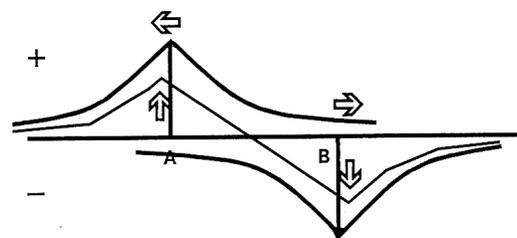
7. Wenn sich zwei Atome annähern, ihre Orbitale wechselwirken und sich dabei die Atomorbitale nur wenig ändern, dann gibt es zwei Kombinationsmöglichkeiten zur Bildung von MO s aus je zwei AO s:

$$\Psi_b = \Psi_{jA} + \Psi_{jB}$$



und

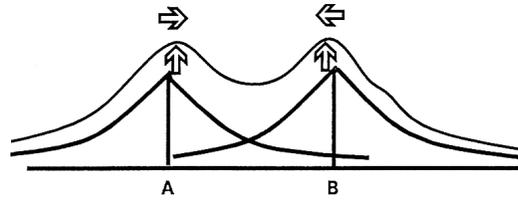
$$\Psi_{ab} = \Psi_{mA} - \Psi_{nB}$$



Diese beiden MO s sind bindend (Index b) bzw. antibindend (Index ab) und werden Einelektronenzustände genannt. Ausserdem sollen die Atome vom selben Typ sein, sodass die Koeffizienten c_{ij} an beiden Atomen gleich sind (werden =1 gesetzt \rightarrow nicht normierte Wellenfunktion).

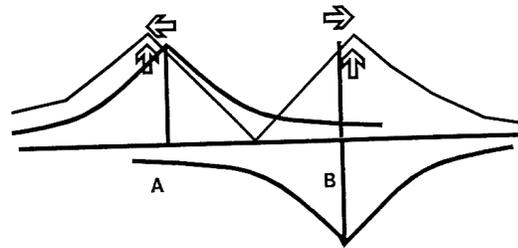
8. Für die zugehörigen **Elektronendichten** gilt:

$$\Psi_b^2 = \Psi_{mA}^2 + 2\Psi_{mA}\Psi_{nB} + \Psi_{nB}^2$$



und

$$\Psi_{ab}^2 = \Psi_{mA}^2 - 2\Psi_{mA}\Psi_{nB} + \Psi_{nB}^2$$



6.1.1 Beziehung zur VB-Theorie

Unter 3) und unter 7) werden MO s für Einelektronenzustände beschrieben. Sollen zwei Elektronen in einem MO-Zustand sein, so muss das Produkt der Einzel-MO s gebildet werden.

Angenommen wird eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung zwischen den Atomen A und B und den MO s $\Psi_{b(1)}$ und $\Psi_{b(2)}$ für die Elektronen (1) und (2).

Die Koeffizienten sind wie unter 7) beschrieben weggelassen.

Bindendes gemeinsames MO:

$$\begin{aligned} \Psi_B(\text{e-Paar}) &= \Psi_{b(1)} \cdot \Psi_{b(2)} \\ &= [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}] \cdot [\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}] \\ &= \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \cdot \Psi_{B(1)} + \Psi_{A(1)} \cdot \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \cdot \Psi_{B(2)} \end{aligned}$$

In dieser Form haben die ionischen Anteile keine willkürliche Wichtung (vgl. λ in der VB-Theorie). Im kovalenten Fall werden die Summanden drei und vier genauso stark gewichtet wie die ersten zwei. Bei unterschiedlichen Orbitalenergien der Atomorbitale an A und B übernehmen die Koeffizienten die Wichtungen.

Diese Gleichung sollte mit Gl. 3 (S. 105) verglichen werden.

6.2 Orbital-Wechselwirkung

6.2.1 Überlappung

Überlappungsintegrale S sind ein quantitatives Mass für

- den bindenden (**b**) – $S > 0$,
- den nicht bindenden (**nb**) – $S = 0$
- bzw. den antibindenden (**ab**) Charakter – $S < 0$ eines MO s:

$$S = \int_0^{\infty} \Psi_A \Psi_B dV$$

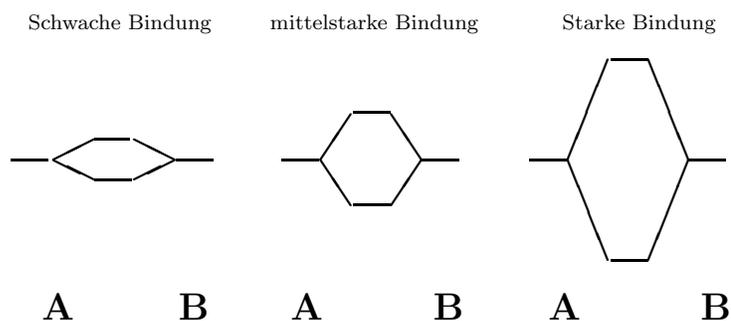
Im bindenden Fall wird die Kern-Kern–Abstossung (Z_{eff} !) überkompensiert, und es ist keine Knotenebene zwischen den Kernen.

Im antibindenden Fall wird die Kern-Kern–Abstossung (Z_{eff} !) nicht kompensiert, und es ist eine Knotenebene zwischen den Kernen.

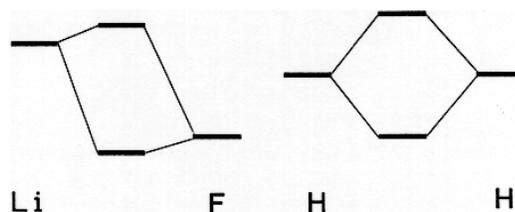
6.2.2 Arten der Orbital-Wechselwirkung

Die Art der Orbital-Wechselwirkung ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

1. vom Abstand: S ist um so grösser je kürzer der Abstand ist;



2. von der Energiedifferenz der beteiligten AO s (vgl. $\Delta\chi$);



3. von der Art der beteiligten AO's (s-, p-, d-, f-Orbitale, Hauptquantenzahl);
4. von der Symmetrie der beteiligten AO s bezüglich des Atom-Atom-Verbindungsvektors
5. von der möglichen Kombination der beteiligten Orbitale (Hybridbildung, z.B. $S(sp) > S(sp^2) > S(sp^3) > S(p)$);

Merke: Orbitale sind nicht so sichtbar bzw. fixierbar, wie wir sie oft darstellen. Die Kombination von zwei π -Orbitalen, z.B. in Acetylen ist nicht auftrennbar. Die Rotationssymmetrie des Moleküls erlaubt auch keine Diskriminierung von $\pi(x)$ und $\pi(y)$. Damit ist auch ein Satz von $\pi(x)$ - und $\pi(y)$ -Orbitalen rotationssymmetrisch. Ein Satz von drei p- oder von fünf d-Orbitalen ist ja auch kugelsymmetrisch. Auch die drei freien Elektronenpaare an jedem Fluoratom in F_2 sind rotationssymmetrisch bezüglich des F-F-Vektors.

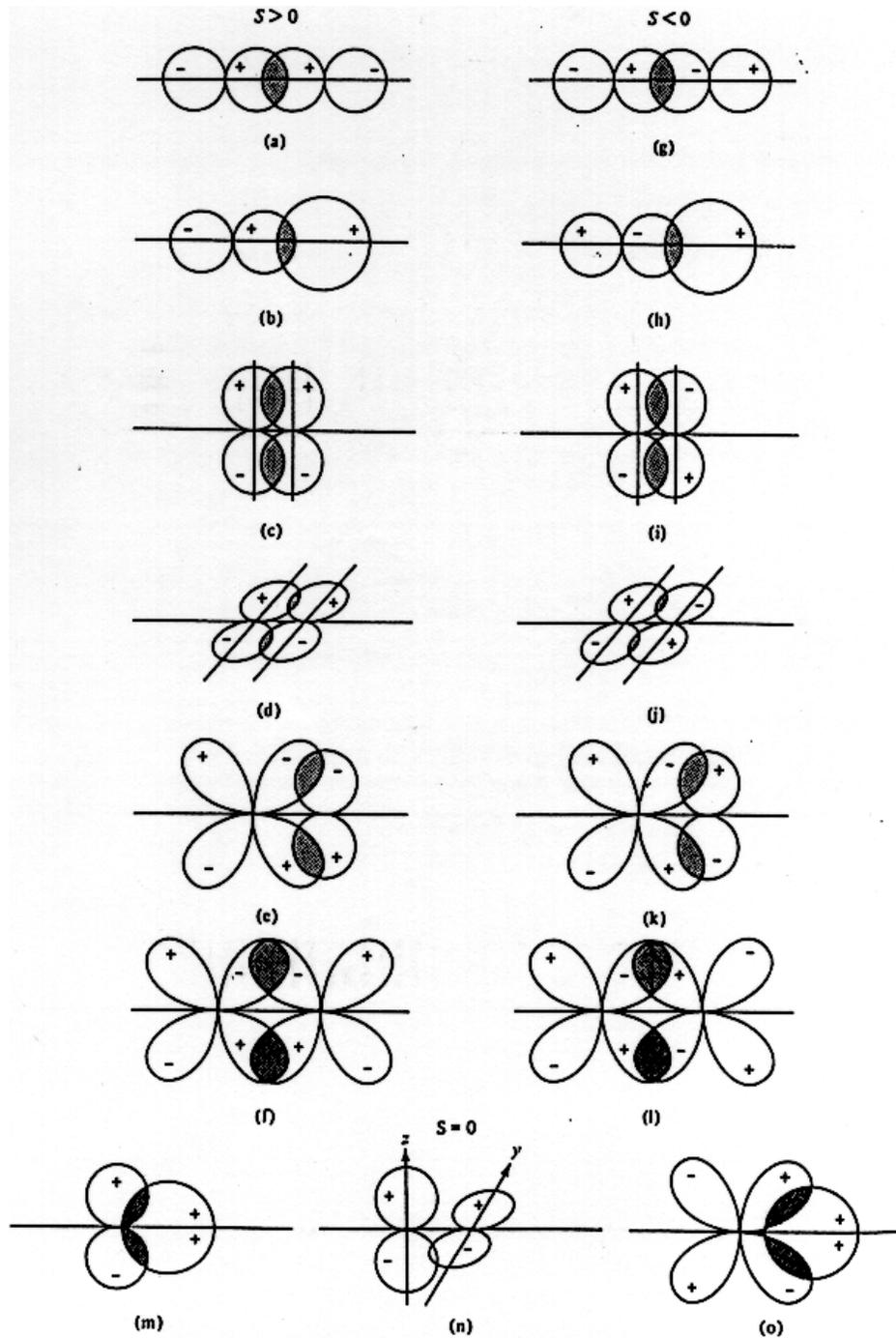


Abbildung 62: Anordnung von Atomorbitalen, bei denen sich positive (a-f), negative (g-l) oder gar keine Überlappung (m-o) ergibt.

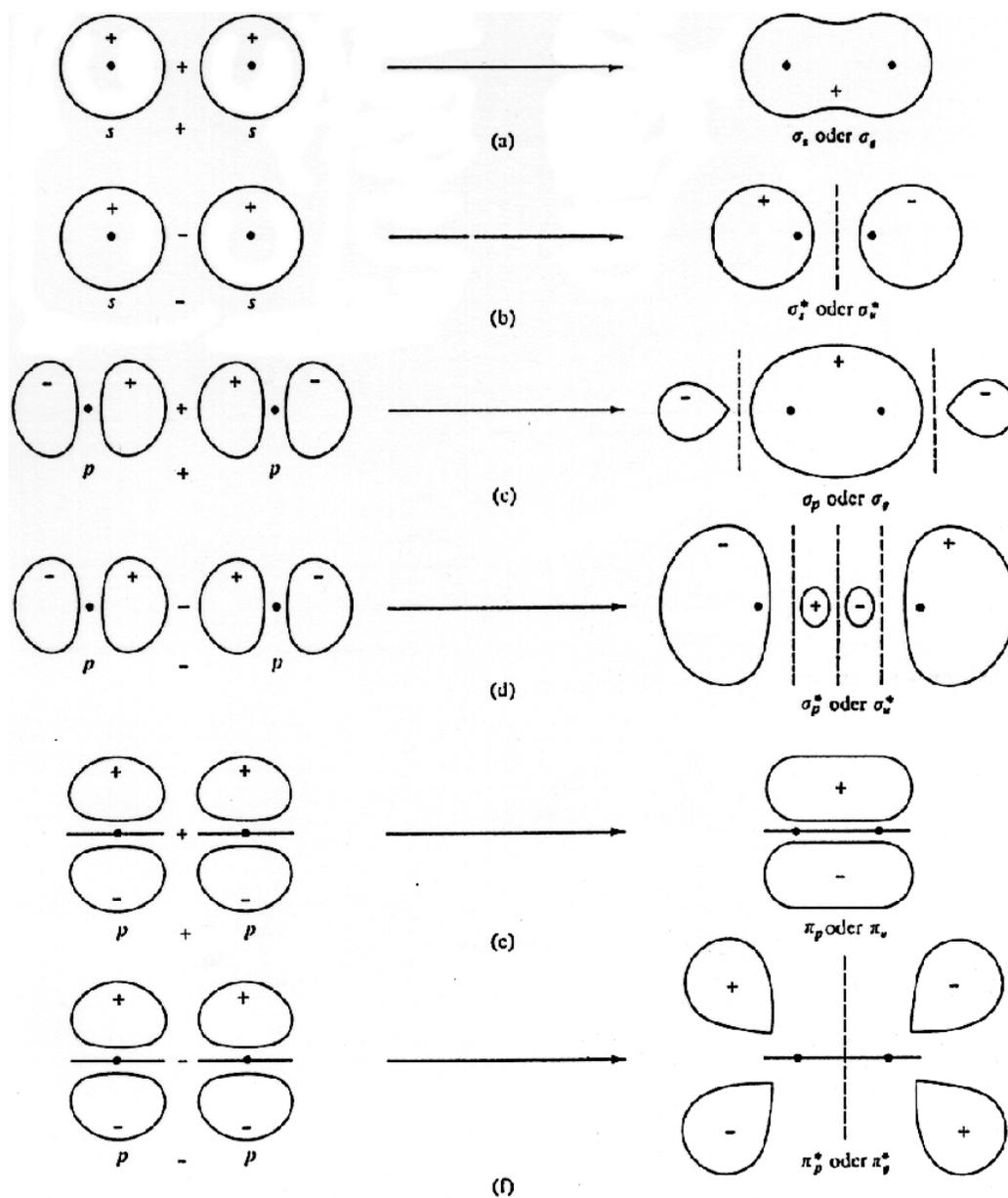
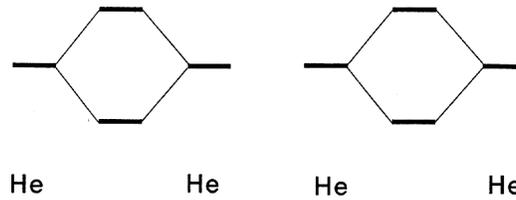


Abbildung 61: Symmetrie von Molekülorbitalen, die aus Atomorbitalen gebildet worden sind. Dargestellt sind σ -Orbitale (a-d) und π -Orbitale (e,f) sowie bindende (a, c, e) und antibindende (b, d, f) Orbitale. Die Orbitale sind als Elektronenwolken mit eingezeichneten Vorzeichen von Φ dargestellt.

6.3 Zweiatomige Moleküle

6.3.1 He₂-Moleküle

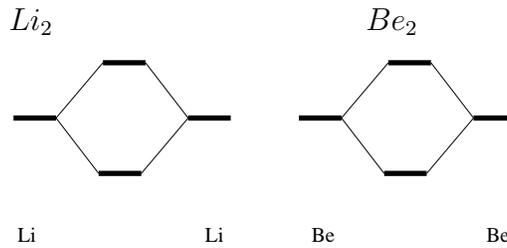
He₂ ist nicht gebunden, weil bindendes und antibindendes Orbital komplett besetzt sind. Beide Wirkungen heben sich auf:



He₂⁺ ist gebunden, weil das bindende Orbital komplett, das antibindende aber nur halb besetzt ist. Damit resultiert in Summe eine halbe Bindung:

Oxidation eines Moleküls kann zu Bindungsverstärkung führen, vorausgesetzt die Elektronen werden aus antibindenden Zuständen entnommen (vgl. auch O₂⁺).

6.3.2 Li₂ und Be₂



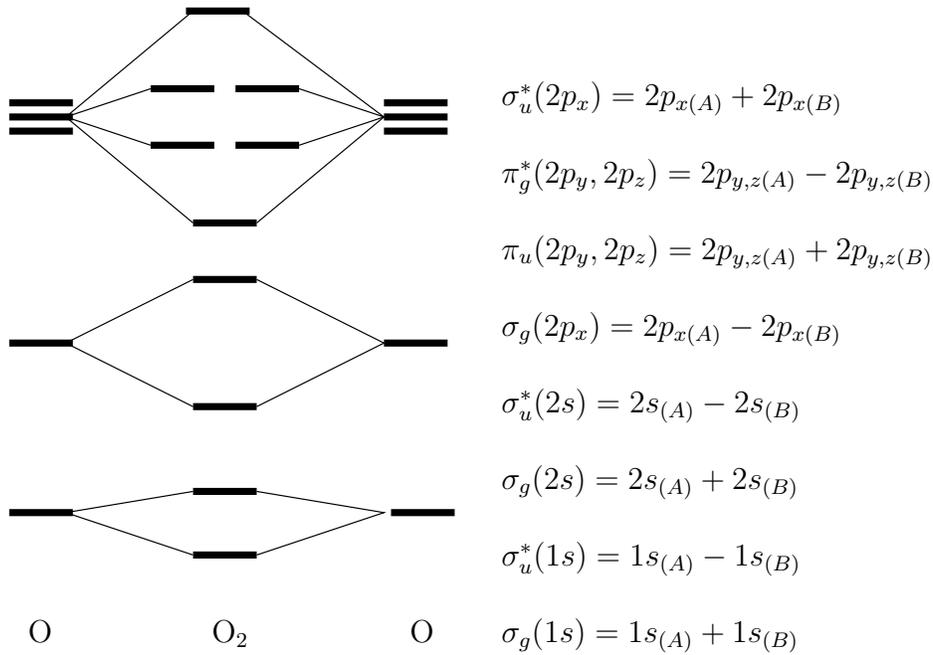
1 Li-Li-Bindung in der Gasphase nicht gebunden

Der Schmelzpunkt von Be-Metall liegt bei 1550K und der Siedepunkt bei 3043K! Es müssen also sehr starke Bindungen vorliegen. In den kondensierten Phasen treten auch p-Bindungsanteile mit auf (Hybridisierung). Das gilt auch für Lithium.

6.3.3 O₂-Moleküle

Die energetische Abfolge der Orbitale von O₂ kann mit Hilfe der qualitativen Überlegungen zur Stärke der Orbitalüberlappung erzeugt werden:

$$\sigma_g(1s), \sigma_u^*(1s), \sigma_g(2s), \sigma_u^*(2s), \sigma_g(2p_x), \pi_u(2p_y, 2p_z), \pi_g^*(2p_y, 2p_z), \sigma_u^*(2p_x)$$



Molekülorbitale verhalten sich symmetriekonform. Sie können sich symmetrisch (keine Vorzeichenumkehr) oder asymmetrisch (Vorzeichenumkehr der Wellenfunktion bei Anwendung des Symmetrieelementes) verhalten.

Ist das Symmetrieelement ein Inversionszentrum, so wird symmetrisches Verhalten durch den Index g (=gerade) und asymmetrisches Verhalten durch u (= ungerade) am MO-Symbol angezeigt.

Das HOMO ist bei O₂ nur einfach besetzt, wobei es zwei Möglichkeiten für den Gesamtspin S gibt:

$$S = \sum_i s_i$$

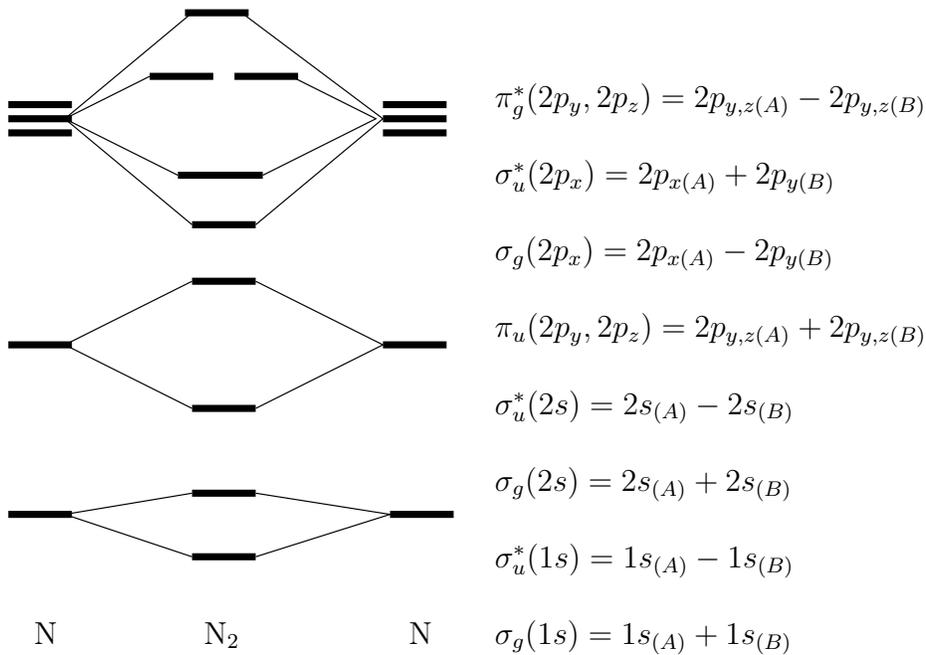
$S = 0$ oder $S = 1$. Die letztere Konfiguration ist bei O_2 die stabilere und heisst Triplettzustand (entgegen den Hundschen Regeln, s.u.). Die energetische Abfolge der MOs ist gleich der für F_2 nicht aber für die leichteren zweiatomigen Moleküle.

Der π_g^* -Zustand ist das höchste besetzte MO in O_2 , das den Namen **HOMO** (highest occupied molecular orbital) trägt. Der σ_u^* -Zustand heisst entsprechend **LUMO** (lowest unoccupied molecular orbital). HOMO und LUMO heissen Grenzorital (frontier orbital) und sind wichtig für chemische Reaktionen.

6.4 Leichtere zweiatomige Moleküle

In der Reihe von Li_2 bis N_2 findet man experimentell und auch quantenmechanisch eine andere Abfolge der Elektronenzustände mit der Energie:

$$\sigma_g(1s), \sigma_u^*(1s), \sigma_g(2s), \sigma_u^*(2s), \pi_u(2p_y, 2p_z), \sigma_g(2p_x), \pi_g^*(2p_y, 2p_z), \sigma_u^*(2p_x)$$



Eigentlich sollte der σ_g -Zustand unterhalb des π_g Zustandes liegen, er wird aber durch Orbital-Wechselwirkung energetisch nach oben gedrückt.

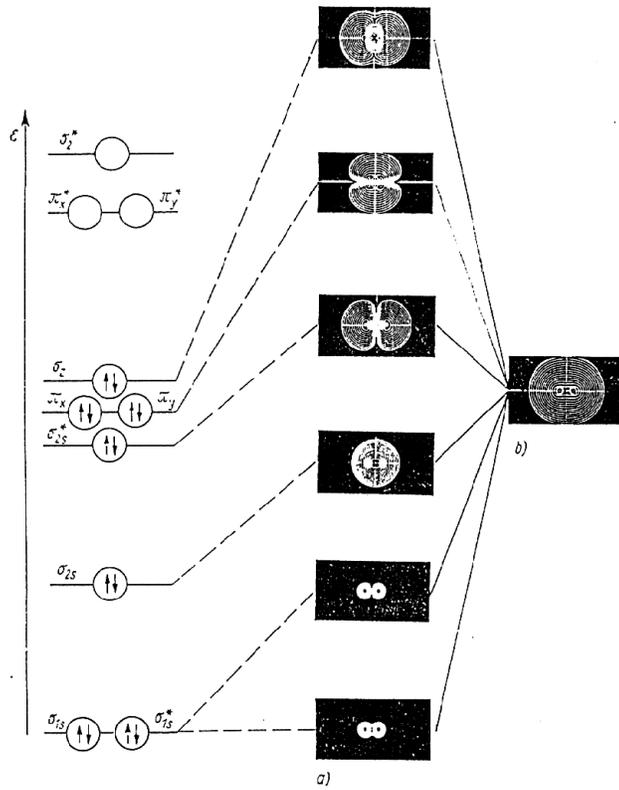


Abbildung 63: Konturendiagramme für N_2 (nach Wahl und Mitarb., 1968).

- a) Energien und Konturen der besetzten Molekülorbitale
- b) Konturendiagramm der Gesamtelektronenverteilung

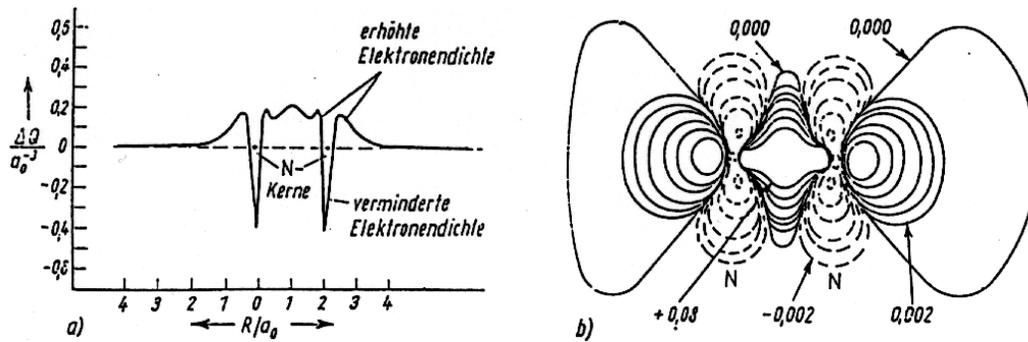


Abbildung 64: Elektronenverteilung für N_2 im Grundzustand (nach *Bader* und Mitarb., 1968)

a) Elektronendichtedifferenzen ΔQ entlang der Kernverbindungsline

b) Konturdiagramm der Elektronendichtedifferenzen $|\Delta Q|$

Anmerkung: linke Hälfte müsste symmetrisch zur rechten Hälfte gezeichnet sein.

Kohlenmonoxid – CO Die Abfolge der MO-Zustände ist:

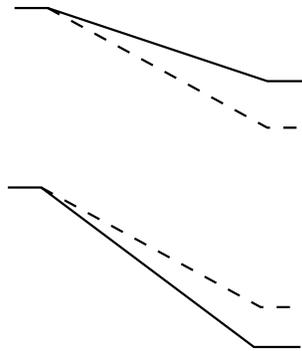
$$1\sigma^2, 2\sigma^{*2}, 3\sigma^2, 4\sigma^{*2}, 1\pi^4, 5\sigma^2, 2\pi^{*0}$$

Durch Abzählen von besetzten bindenden abzüglich der besetzten antibindenden Orbitale ergibt sich (in erster Näherung) die Bindungsordnung.

6.4.1 Orbital-Wechselwirkung

Orbitale mit **gleichem Symmetrieverhalten** (Gruppentheorie: zur selben Darstellung gehörig) kombinieren miteinander. Die Stärke der Einmischung verhält sich **umgekehrt zur Energiedifferenz**.

Dabei wird das energetisch höher liegende Orbital immer destabilisiert, das energetisch tiefer liegende immer stabilisiert.



(vgl. auch Woodward-Hoffmann-Regeln)

Die Energieeigenwerte von Orbitale mit gleichem Symmetrieverhalten können sich bei Geometrieänderungen nicht kreuzen.

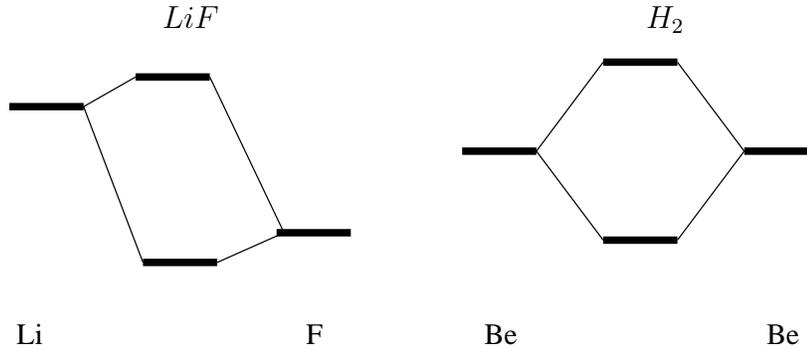
Sie werden bei Annäherung der Niveaus immer stärker miteinander mischen, sodass die bindenden Anteile in das energetisch tiefer liegende fließen und die antibindenden Anteile in das höher liegende.

6.4 Leichtere zweiatomige Moleküle

System	1σ	2σ*	3σ	4σ*	5σ	1π	1π'	2π'	2π*	6σ*	Anz. der Elektr. in σ		P _{MO}
											bin-dend	anti-bind.	
H ₂ ⁺	1										1		$\frac{1}{2}$
H ⁺	2										2		1
He ₂ ⁺	2	1									2	1	$\frac{1}{2}$
He + He	2	2									2	2	0
Li ₂	2	2	2								2	0	2
Be ₂	2	2	2	2							2	2	0
B ₂	2	2	2	2		1	1				4	2	1
C ₂	2	2	2	2	1	2	1				6	2	2
N ₂ ⁺	2	2	2	2	1	2	2				7	2	$2\frac{1}{2}$
N ₂	2	2	2	2	2	2	2				8	2	3
O ₂ ⁺	2	2	2	2	2	2	2	1			8	3	$2\frac{1}{2}$
O ₂	2	2	2	2	2	2	2	1	1		8	5	2
F ₂ ⁺	2	2	2	2	2	2	2	2	1		8	5	$1\frac{1}{2}$
F ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2		8	6	1
Ne + Ne	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	8	8	0

$$\begin{aligned}
 1s\sigma &: \Phi_{1\sigma} \approx N_{1\sigma} (\Phi_{1sA} + \Phi_{1sB}) \\
 1s\sigma^* &: \Phi_{2\sigma} \approx N_{2\sigma^*} (\Phi_{1sA} - \Phi_{1sB}) \\
 2s\sigma &: \Phi_{3\sigma} \approx N_{3\sigma} (\Phi_{2sA} + \Phi_{2sB}) \\
 2s\sigma^* &: \Phi_{4\sigma} \approx N_{4\sigma} (\Phi_{2sA} - \Phi_{2sB}) \\
 2p\sigma &: \Phi_{5\sigma} \approx N_{5\sigma} (\Phi_{2p\sigma A} + \Phi_{2p\sigma B}) \\
 2p\pi_x &: \Phi_{1\pi} \approx N_{1\pi} (\Phi_{2p\pi_x A} + \Phi_{2p\pi_x B}) \\
 2p\pi_y &: \Phi_{1\pi'} \approx N_{1\pi'} (\Phi_{2p\pi_y A} + \Phi_{2p\pi_y B}) \\
 2p\pi_x^* &: \Phi_{2\pi^*} \approx N_{2\pi^*} (\Phi_{2p\pi_x A} - \Phi_{2p\pi_x B}) \\
 2p\pi_y^* &: \Phi_{2\pi'^*} \approx N_{2\pi'^*} (\Phi_{2p\pi_y A} - \Phi_{2p\pi_y B}) \\
 2p\sigma^* &: \Phi_{6\sigma^*} \approx N_{6\sigma^*} (\Phi_{2p\pi_A} - \Phi_{2p\pi_B})
 \end{aligned}$$

Erläuterungen : Wechselwirkung von zwei Atomen



ionischer Grenzfall

$$\begin{aligned} \Delta P_{kov} &= 10\% \\ \Delta P_{ion} &= 90\% \\ \Delta E_{kov} &= 0 \\ \Delta E_{ion} &\gg 0 \end{aligned}$$

kovalenter Grenzfall

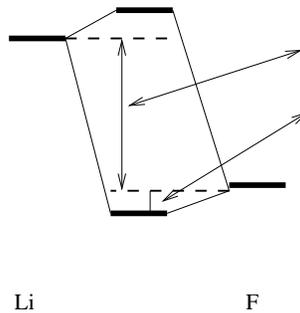
$$\begin{aligned} \Delta P_{kov} &= 100\% \\ \Delta P_{ion} &= 0\% \\ \Delta E_{kov} &\gg 0 \\ \Delta E_{ion} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{ab} &= \sqrt{0.9} \cdot 2s(Li) - \sqrt{0.1} \cdot 2p(F) & \Psi_{ab} &= \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 1s(H) - \sqrt{\frac{1}{2}} 1s(H) \\ \Psi_b &= \sqrt{0.9} \cdot 2s(Li) + \sqrt{0.1} \cdot 2p(F) & \Psi_b &= \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 1s(H) + \sqrt{\frac{1}{2}} 1s(H) \end{aligned}$$

Atompaar MN mit unterschiedlichen Elektronegativitäten ($\chi_M < \chi_N$):

$$\begin{aligned} \Delta E_{kov} &> 0 \\ \Delta E_{ion} &> 0 \end{aligned}$$

Ψ_{ab} hat Orbitalcharakter von M
 Ψ_b hat Orbitalcharakter von N



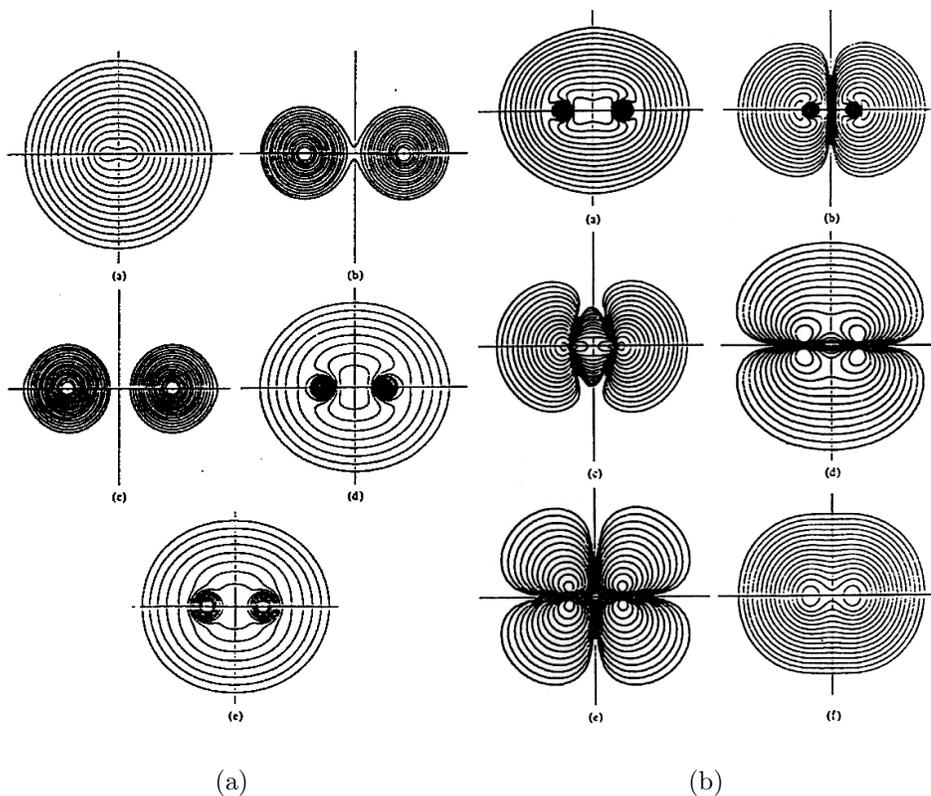


Abbildung 65: Elektronendichtekurven für H₂ (a) und Li₂ (b)-(e), (b) σ_{1s} , (c) σ_{2s}^* (in beiden Fällen Rumpfelektronen); (d) σ_{2s} , (e) Gesamtelektronendichte von Li₂. [A. C. Wahl, *Science* **151**, 951 (1966).]

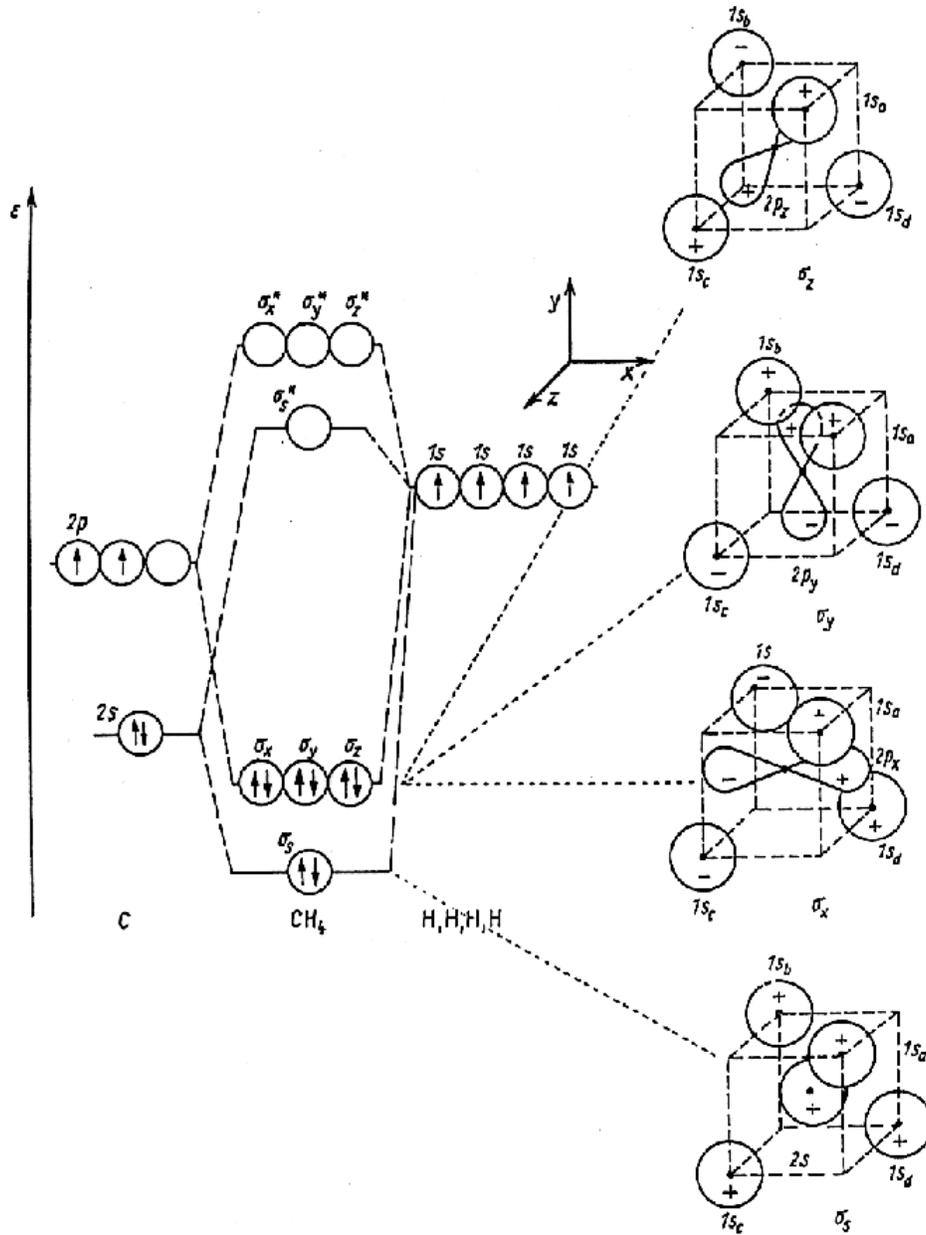
Abbildung 66: Elektronendichtekurven für verschiedene Orbitale des O₂-Moleküls.



Abbildung 67: Profile der Gesamtladungsdichte als Funktion des Kernabstandes für einfache Moleküle. [B. J. Ransil und J. J. Sinai, *J. Chem. Phys.* **46**, 4050 (1967).]

6.5 Methan

Die richtige Kombination der Basisfunktion verlangt, dass die Vorzeichen der vier 1s-Orbitale von H so gewählt werden, dass sie dem Symmetrieverhalten des zugehörigen Orbitals von C entsprechen.



6.5.1 Zum Isolobalkonzept

Das Isolobalkonzept geht auf R. Hoffmann zurück. Es korreliert Orbitale miteinander, die

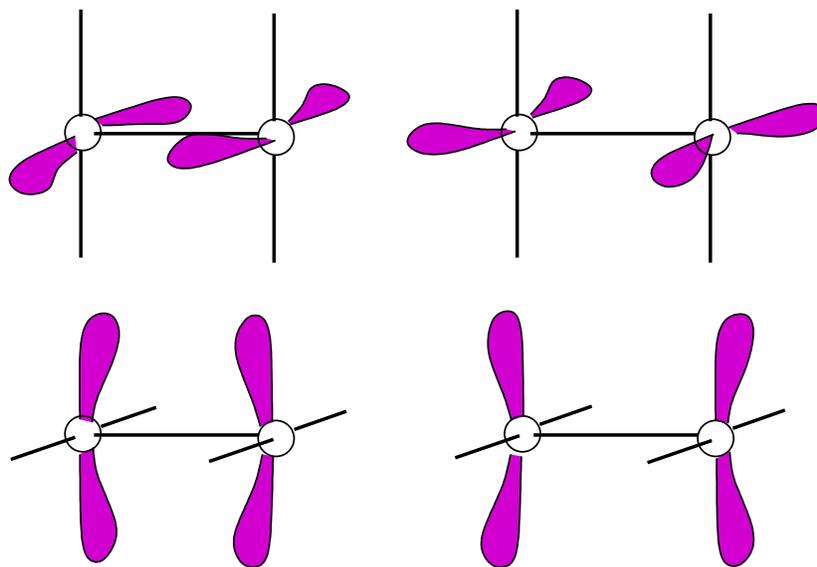
1. ein ähnliches Symmetrieverhalten haben,
2. gleichlappig (isolobal) sind und
3. ähnliche Ausdehnung (Diffusität) zeigen.

Es soll sich ausserdem um Grenzorbitale (frontier orbitals: HOMO, LUMO) handeln.

Isolobal zueinander sind z.B.:

π , π' und p, p'-Orbitale

π^* , $\pi^{*'}$ und d, d'-Orbitale



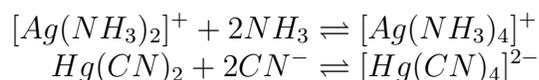
Das Reaktionsverhalten von Einheiten mit isolobalen Orbitalen ist ähnlich bzw. isolobale Einheiten können dieselben Reaktionstypen durchlaufen.

6.6 Grössere Moleküle

6.6.1 Koordinationszahl 2

Die Koordinationszahl 2 tritt relativ selten in der Chemie von Metallkomplexen auf, um so typischer ist sie hier:

1. einwertige Metallionen wie Cu^I , Ag^I , Au^I in $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$
2. zweiwertige Metallionen wie Hg^{II} in Hg_2Cl_2 , $Hg(CN)_2$, Zn^{II} und Cd^{II} bevorzugen aber tetraedrische Komplexe wie in $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.
3. Lineare Komplexe wie unter 1. und 2. erwähnt können i.d.R. weitere Liganden aufnehmen, z.B. unter Bildung von dreifach oder vierfach koordinierten Komplexen:



4. H in Wasserstoffbrückenbindungen, z.B. $[F-H-F]^-$ in KHF_2 (symmetrische H-Brückenbindung).

Bei Nichtmetallen kann diese Koordination häufig sein. Die Gründe dafür sind verschiedener Art, z.B. stöchiometrische bei bevorzugter Koordinationszahl der Metallionen:

Si bevorzugt die tetraedrische Koordination, damit kann O in SiO_2 nur im Mittel zweifach koordiniert sein.

Für die zweifache Koordination sind i.d.R. elektronische Gründe verantwortlich.

Es handelt sich bei den Metallatomen üblicherweise um solche, die überwiegend nur mit s-Orbitalen and die Liganden binden. Dadurch ist der grösstmögliche Abstand der Liganden optimal.

6.6.2 Koordinationszahl 3

Die Koordinationszahl 3 tritt ebenfalls sehr selten auf, i.d.R. bei Koordinationszahlerhöhung von linearen Molekülen bzw. Komplexen. Grund dafür ist die bessere Raumerfüllung bei kondensierten Stoffen (\rightleftharpoons Energiegewinn).



Andere Beispiele: $[HgI_3]^-$, $[(Ph_3P)_3Pt]$

Hier sind sterische Faktoren ausschlaggebend und keine elektronischen.

Für Nichtmetalle gelten wieder Einschränkungen wie oben erwähnt, vgl. auch das Beispiel SnO_2 am Anfang der Vorlesung (Übungen).

6.6.3 H_3 – linear

Wir kombinieren die drei Basisorbitale ($1s(A)$, $1s(B)$, $1s(C)$) auf alle möglichen Arten:

MO	Vorzeichen (A)	Vorzeichen (B)	Vorzeichen (C)	Darstellung des MO
Ψ_1	+	+	+	
Ψ_2	+	+	-	
Ψ_3	+	-	-	
Ψ_4	+	-	+	
$\Psi_{2,3}$	+	0	-	
Ψ_5	-	-	-	
Ψ_6	-	-	+	
Ψ_7	-	+	+	
Ψ_8	-	+	-	

Der zweite Satz von Orbitalen Ψ_5 bis Ψ_8 ist zum ersten äquivalent und wird nicht weiter berücksichtigt.

Die Wellenfunktionen Ψ_2 und Ψ_3 befolgen die Symmetrie des Moleküls nicht. Sie dürfen sich nur symmetrisch oder asymmetrisch verhalten, müssen aber

ansonsten der Inversionssymmetrie folgen.

Im übrigen haben wir eine Wellenfunktion zu viel erhalten.

Wir kombinieren Ψ_2 und Ψ_3 miteinander (Addition) und erhalten $\Psi_{2,3}$ mit dem Symmetrieverhalten **u**.

Bei Molekülen mit Zentralatom, z.B. $X - M - X$ muss jedes Orbital des Zentralatoms mit symmetriangepassten Linearkombinationen der Ligandorbitale (SALO bzw. SALC) kombiniert werden. Ist die Symmetrie eines SALO zwar mit der Molekülsymmetrie aber nicht mit der des Orbitals am Zentralatom vereinbar, so hat das Zentralatomorbital an dem MO keinen Anteil ($\hat{=} \text{Koeffizient} = 0$).

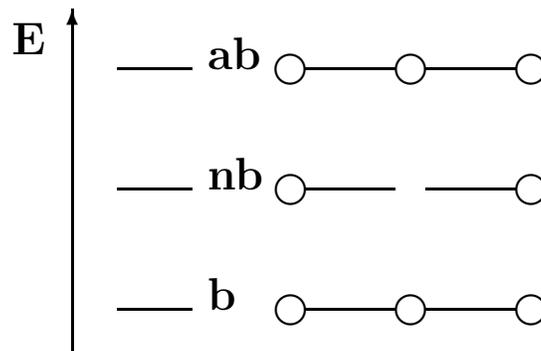
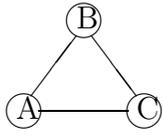


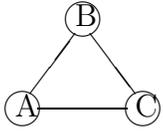
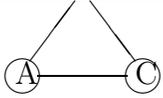
Abbildung 68: Energieverteilung für das lineare H_3 Molekül

Spezies, die im wesentlichen s-Orbitale einsetzen, bevorzugen lineare Strukturen.

6.6.4 H_3 – gewinkelt

Wir kombinieren die drei Basisorbitale ($1s(A)$, $1s(B)$, $1s(C)$) wieder auf alle

möglichen Arten: 

MO	Vorzeichen (A) (A)	Vorzeichen (B) (B)	Vorzeichen (C) (C)	Darstellung des MO
Ψ_1	+	+	+	
Ψ_2	+	+	-	
Ψ_3	+	-	-	
Ψ_4	+	-	+	
$\Psi_{2,3}$	+	0	-	

Wir beachten die redundanten Kombinationen wie beim linearen Fall nicht.

Wie dort gibt es auch hier nur eine bindende Kombination, aber es gibt keine nichtbindende, sondern zwei antibindende!

Ein gleichseitiges Dreieck von drei Atomen hat eine andere Aufnahmekapazität für Elektronen als eine lineare Dreierkette.

Ändert man den Winkel stetig, gibt es einen stetigen Übergang der Energieniveaus aus der einen in die andere Situation.

Wird der Verlauf der Energieniveaus gegen eine Reaktionskoordinate aufgetragen (hier der Bindungswinkel), so nennt man die entstehende Auftragung Walsh-Diagramm. Mit Hilfe von Walsh-Diagrammen kann man die Änderungen des Elektronenbedarfs und der Bindungsstärke bei Reaktionen mit Änderung der Geometrie berechnen.

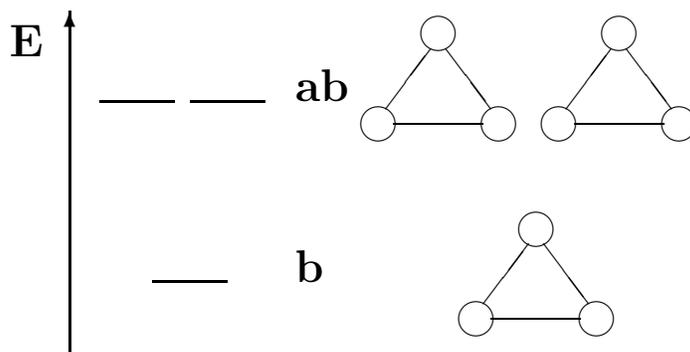
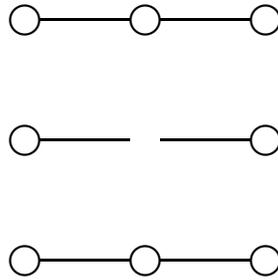
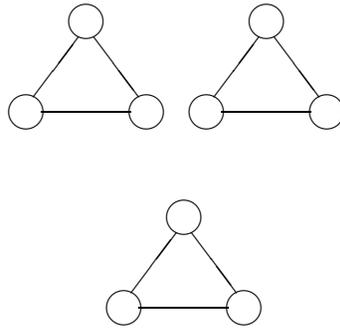


Abbildung 69: Energieverteilung der Eigenwerte

6.6.5 Gewichtungsfaktoren

Die Beiträge der Orbitale müssen bei **LCAO** so gewichtet werden, dass die Summe der Quadrate der Gewichte (c_{ij} , vgl. Gl. 4 auf S. 128) Eins ergibt.

Abbildung 70: H_3 – linearAbbildung 71: H_3 – gewinkelt

6.6.6 Genauere Analyse der Energieverteilung

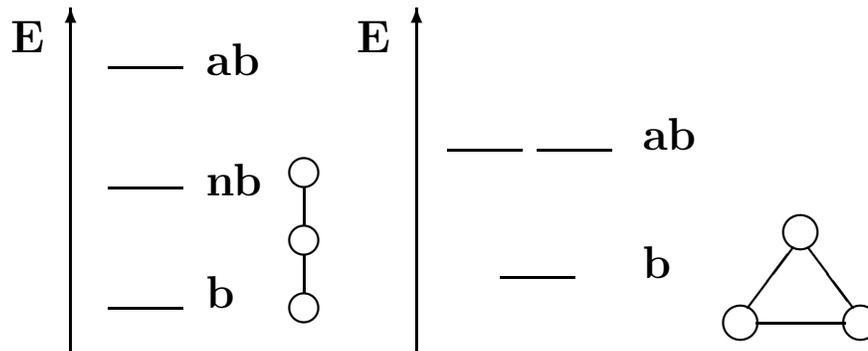
Hückelparameter:

Energie des Elektrons am “eigenen” Atom :	$\alpha = - \int_{ion} \Psi_A H \Psi_A dV$
σ -artige Bindung zwischen zwei Nachbaratomen:	$\beta = - \int_{\sigma} \Psi_A H \Psi_B dV$
π -artige Bindung zwischen zwei Nachbaratomen:	$\gamma = - \int_{\pi} \Psi_A H \Psi_B dV$
σ -artige Bindung zwischen übernächsten Nachbaratomen:	$\delta = - \int_{\sigma} \Psi_A H \Psi_C dV$

Die Hückelparameter sind negative Bindungsenergie-Inkrementen.

Die Stärke der Wechselwirkungen ist wie folgt:

$$\alpha \gg \beta > \gamma > \delta$$

6.6.7 Vergleich der H₃-AnordnungenAbbildung 72: Vergleich der H₃-Anordnungen

Spezies	linear	gewinkelt
$H_3^{\pm 0}$	$3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$3\alpha + 3\beta$
H_3^-	$4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$4\alpha + 2\beta$
H_3^+	$2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$2\alpha + 4\beta$

Die Bindungsstärke in H_3 (linear) bleibt also unverändert bei diesen Oxidations- und Reduktionsvorgängen, die in H_3 (gewinkelt) aber nicht!

6.7 BeH₂

Elektronenkonfigurationen: Be (K 2s² 2p⁰); H (1s¹)

6.7.1 BeH₂ linear

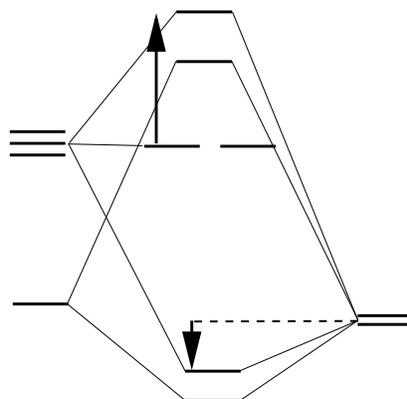
MO	Vorzeichen (H) 1s	Vorzeichen (Be) 2s	Vorzeichen (H) 1s	Darstellung des MO s
Ψ_1	+	+	+	
Ψ_2	+	0	-	
Ψ_6	+	-	+	
	(H) 1s	(Be) 2p_z	(H) 1s	
Ψ_2	+	0	+	
Ψ'_2	+	+	-	
Ψ_5	+	-	-	
	(H) 1s	(Be) 2p_x, 2p_y	(H) 1s	
Ψ_3	0	+, 0	0	
Ψ_4	0	0, +	0	
Ψ_3	+	0, 0	-	

Nur ein Teil der SALOs kann jeweils mit den entsprechenden Orbitalen des Zentralatoms kombiniert werden. Die Orbitale p_x, p_y lassen mit keinem SALO kombinieren, sie sind zueinander orthogonal.

Das Mischen von Orbitalen ist äquivalent zur Hybridbildung. Je mehr Orbitale im Basissatz sind, desto besser ist MO-Beschreibung und desto niedriger wird die Energie.

Für eine möglichst gute Beschreibung eines realen Systems darf man nicht an irgendeiner Stelle mit dem Kombinieren der Orbitale aufhören. Alle möglichen Kombinationen treten tatsächlich auf.

So kombinieren auch Molekülorbitale untereinander bis der energetisch niedrigste Zustand (Grundzustand) erreicht ist. Diese Kombination heisst Orbital-Wechselwirkung.



Das MO σ_u^1 ist bei Berücksichtigung nur des 2s-Orbitals an Be nichtbindend (vgl. $H_3(\text{linear})!$). Durch Einmischen des $Be(2p_z)$ -Orbitals wird es bindend.



6.7.2 BeH_2 gewinkelt

Um die Orbitalkombinationen einfacher zu überschauen, wählen wir ein neues, der neuen Geometrie besser angepasstes Koordinatensystem.

(Bei kompletter Kombination aller möglichen Orbitale muss aber stets dasselbe Ergebnis erhalten werden. Die Kombinationen von Orbitalen können als Vektoradditionen richtungsabhängig dargestellt werden).

MO	Vorzeichen (H) 1s	Vorzeichen (Be) 2s	Vorzeichen (H) 1s	Darstellung des MO s
Ψ_1	+	+	+	
Ψ_2	+	0	-	
Ψ_6	+	-	+	
	(H) 1s	(Be) 2p _x	(H) 1s	
Ψ'_1	+	+	+	
Ψ_2	+	0	+	
Ψ'_6	+	-	-	
	(H) 1s	(Be) 2p _y	(H) 1s	
Ψ_2	+	0	+	
Ψ_3	+	+	-	
Ψ_5	+	-	-	
	(H) 1s	(Be) 2p _z	(H) 1s	
Ψ_4	0	+	0	

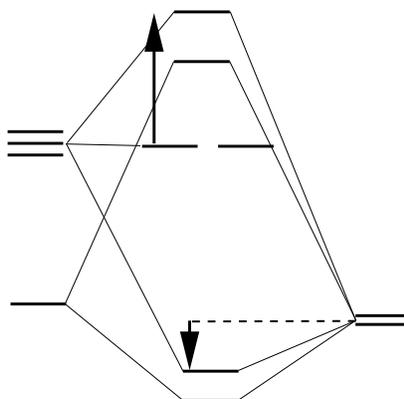
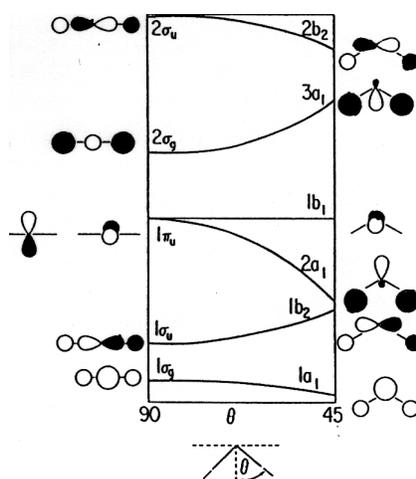


Abbildung 73: Energieniveau-Diagramm

6.7.3 Übergänge – Reaktionen

Geometrische und energetische Veränderungen eines oder mehrerer Moleküle sind praktisch immer miteinander gekoppelt. Eine geometrische Veränderung kann mit Hilfe eines sich kontinuierlich sich verändernden Energieniveaudiagramms dargestellt werden. Ein solches Diagramm heisst **Walsh-Diagramm** (s. Abb. 74). Dabei werden die Energieniveaus (MO-Eigenwerte) gegen eine ausgewählte Reaktionskoordinate aufgetragen.

Abbildung 74: Walsh-Diagramm für Winkeländerungen in BeH₂

Für eine Valenzelektronenzahl von vier ist die lineare Anordnung begünstigt. Die Überlegungen an BeH_2 können einfach auf H_2O übertragen werden. Für eine Valenzelektronenzahl von acht ist die gewinkelte Anordnung begünstigt. Hier liefert das Abwinkeln eindeutig Energie. Im Gedankenexperiment wird der Winkel so lange verändert bis das H_2O -Molekül die stabilste Geometrie erhalten und damit im Walsh-Diagramm seinen optimalen Punkt gefunden hat.

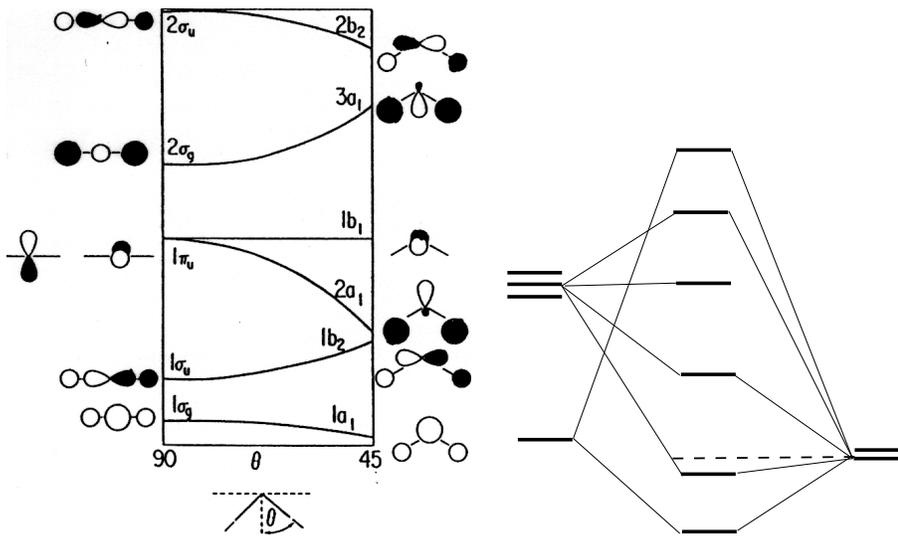
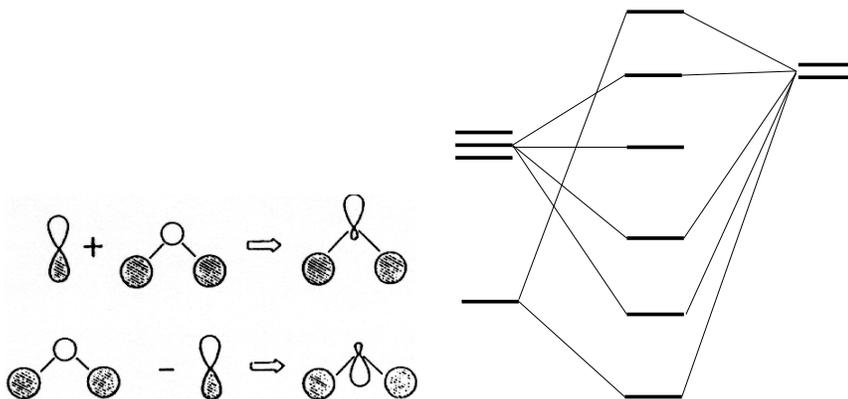


Abbildung 75: Energieänderung bei der Biegung der linearen AH_2 -Struktur



In Diboran, B_2H_6 , (Abb. 76) findet man vier Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-

–Bindungen $B - H$ (8e) und zwei $B - H - B$ –Dreizentrenbindungen (4e).

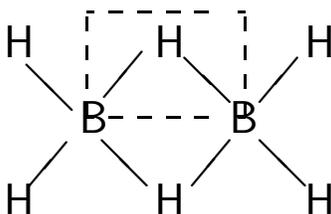


Abbildung 76: Diboran B_2H_6

Diboran wird den sogenannten Elektronenmangelverbindungen zugerechnet. Das MO–Diagramm zeigt jedoch, dass sie zwar nur wenige aber in der Regel eine genau angepasste Zahl von Elektronen haben.

Man kann auch umgekehrt sagen, sie haben genau die richtige Anordnung für ihre geringen Elektronenzahlen gefunden.

6.8 Elektronenmangel- und Clusterverbindungen

6.8.1 Wadesche Regeln

Die Wadeschen Regeln gelten für Polyeder deren ungestörte Grundform nur Dreiecksflächen hat.

(z.B. Tetraeder, trigonale Bipyramide, Oktaeder, Ikosaeder)

1. Jedes Atom im Polyeder hat eine terminale $2e-2$ Zentrenbindung **oder** stattdessen ein terminales LP mit einem entsprechenden Elektronenbedarf von $1e$ pro Atom bzw. $2e$ pro Atom.
2. Die Bindung im Polyeder benötigt bei n Ecken (Atomen) $2n + 2$ Elektronen.
3. Man unterscheidet verschiedene Sorten von Polyedern, die sich von der Grundform herleiten.

6.8 Elektronenmangel- und Clusterverbindungen

Polyedertyp	Beschreibung	Elektronenbedarf
clos	nur Dreiecksflächen	$2n + 2$
nido	clos - 1 Ecke	$2n + 4$
arachno	clos - 2 Ecken	$2n + 6$
hypho	clos - 3 Ecken	$2n + 8$

Das Entfernen von Ecken bedeutet, dass Bindungen gebrochen werden. Das muss durch Bildung von nichtbindenden Elektronenpaaren (LP) aufgefangen werden.

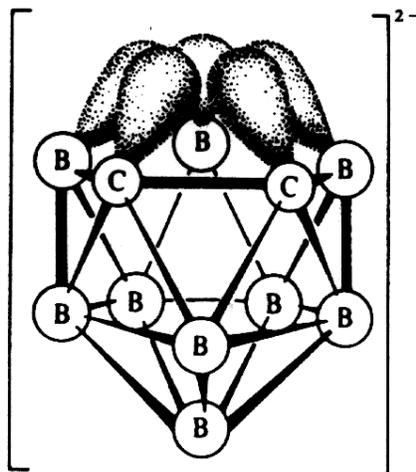


Abbildung 77: Polyeder mit Dreiecksflächen

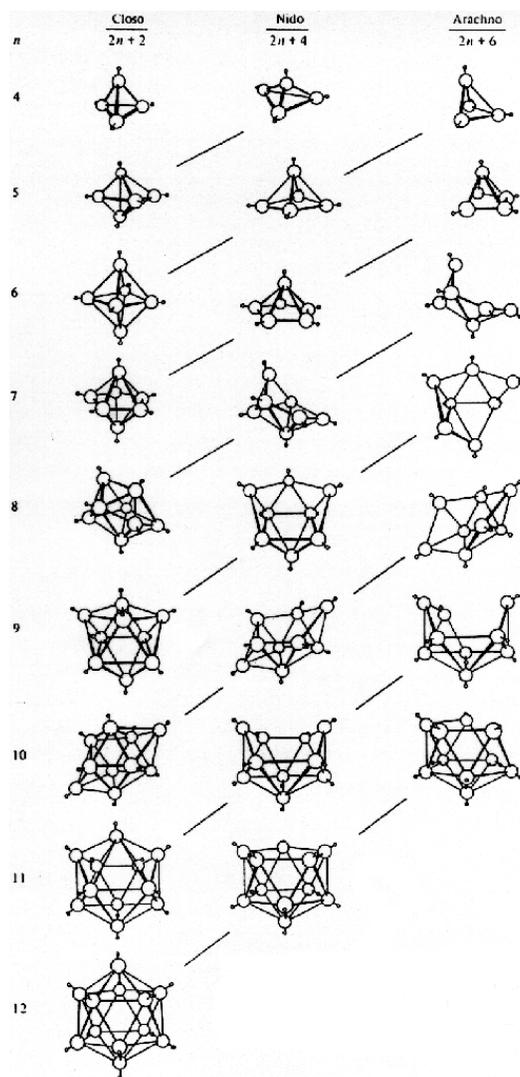


Abbildung 78: Struktureller Zusammenhang zwischen *closo*, *nido* und *arachno*-Boranen. Die diagonalen Linien verbinden Strukturhomologe, die Borane in den waagerechten Reihen sind theoretisch durch Redoxreaktionen ineinander überföhrbar. [Aus R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **9**, 446 (1976)]

6.8.2 Metallclusterverbindungen

Setzt man das Rhenatanion mit Phosphorsäuren und Halogenwasserstoff um, so erhält man ein zweikerniges Metallclusteranion:

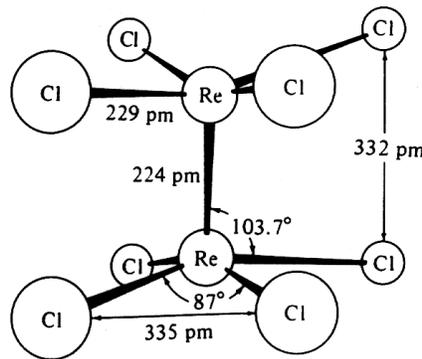
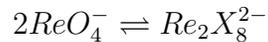


Abbildung 79: Metallclusterion des $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$

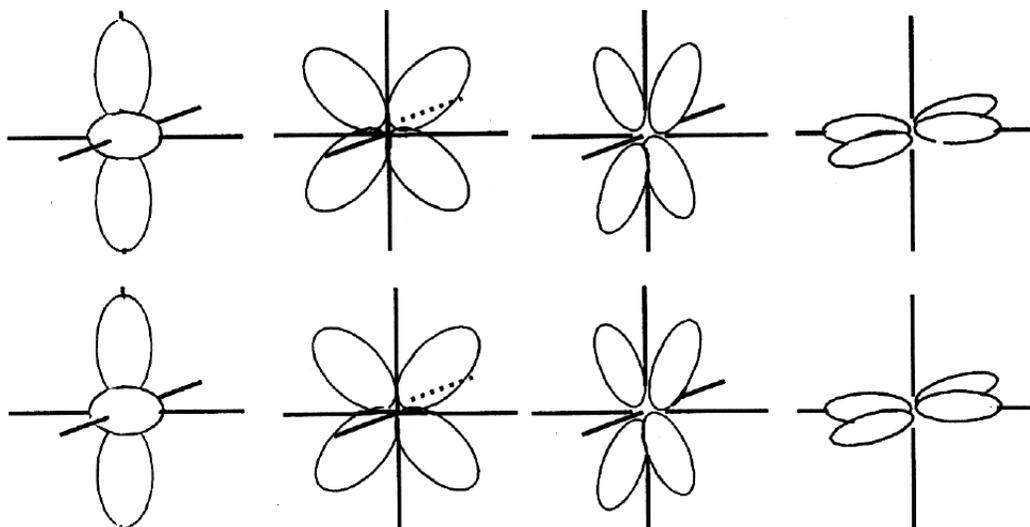
$\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ ist auch bekannt.

Der Abstand $d(\text{Re-Re}) = 224\text{pm}$ ist sehr kurz verglichen mit dem Einfachbindungsabstand von $d_1(\text{Re-Re}) = 256\text{pm}$. (Unter einer Einfachbindung versteht man eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung).

Daneben fällt auf, dass die Halogenliganden ekliptisch und nicht gestaffelt zueinander stehen.

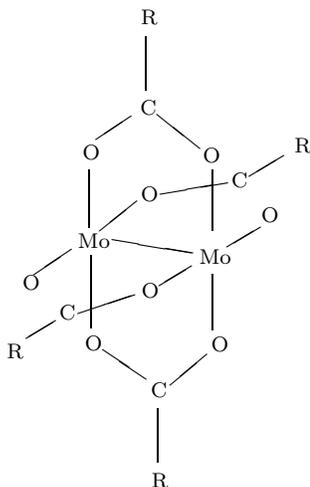
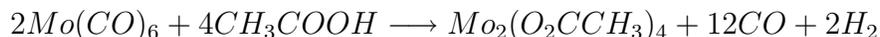
Das widerspricht der erwarteten Abstossung der elektronenreichen Liganden.

MO-Beschreibung von $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$ Es handelt sich hier um eine Vierfachbindung unter Einschluss einer sogenannten δ -Bindung. Es liegt also eine $8e$ - $2Z$ entren-Bindung vor.



6.8.3 Carboxylatkomplexe

In Carboxylatkomplexen können die zweizähligen Liganden nicht nur Ein-, sondern auch zweikernige Metallkomplexe stabilisieren:



Der Abstand $d(Mo-Mo) = 210\text{pm}$ ist sehr kurz. Für Metall-Metall-Bindungen bleiben noch acht Elektronen nach Abzug der zu den Carboxylgruppen transferierten Elektronen : $(6 \cdot 2 - 4 = 8)$, es sollte sich also wiederum um eine Vierfachbindung zwischen zwei Metallzentren handeln.

Man kennt entsprechende Komplexe für Cr, Mo und W.

Die Bindungslänge in $Cr_2(O_2CCH_3)_4$ ist aber mit $d(Cr-Cr) = 236\text{pm}$ relativ gross und deutet auf eine eher schwache Bindung hin.

Vergleicht man über alle bisher bekannten zweikernigen Komplexe mit acht Valenzelektronen für die drei Elemente, so fällt auf, dass Chrom offenbar in sehr unterschiedlicher Weise seine Valenzelektronen einsetzen kann:

$$185\text{pm} \leq d(\text{Cr-Cr}) \leq 254\text{pm}$$

$$204\text{pm} \leq d(\text{Mo-Mo}) \leq 218\text{pm}$$

$$216\text{pm} \leq d(\text{W-W}) \leq 230\text{pm}$$

Die 3d-Elemente neigen nicht besonders zu Metall-Metall-Bindungen, weil ihre d-Orbitale relativ kompakt sind. Damit ist die d-d-Überlappung nicht besonders gut. Das ist bei 4d- und 5d-Elementen anders.

Auch im scheinbar einfachen Chlorid ReCl_3 verbleiben überschüssige Valenzelektronen an den Metallzentren, die zu Metall-Metall-Bindungen führen. Die Verbindung wird auch als Re_3Cl_9 angegeben, um auf die besondere Art der Clusterbildung hinzuweisen.

Die Abstände $d(\text{Re-Re})$ liegen je nach Halogenid zwischen 240 und 250pm.

(Gerüstelektronen: $7e - 3e = 4e$ pro Re-Atom bzw. $12e$ pro Cluster entsprechend 6 Bindungen.)

Dieser Cluster ist eine stabile chemische Einheit. Man kennt auch die Anionen $\text{Re}_3\text{X}_{12}^{3-}$.

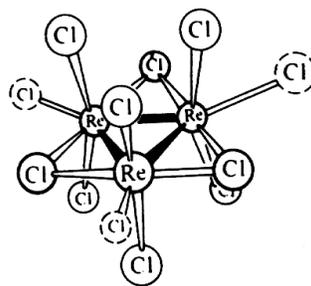


Abbildung 80: Der Cluster $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$

6.8.4 Carbonylkomplexe

Bei den Carbonylkomplexen der 3d-Elemente findet man eine stöchiometrische Alternanz, nämlich abwechselnd ein- und zweikernige Komplexe:

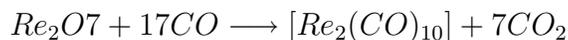
Metall	$N_{e,m}$	$N_{e,CO}$	Summe	beob. Komplex
Cr	6	12	18	$Cr(CO)_6$
Mn	7	10	17	$Mn_2(CO)_{10}$
Fe	8	10	18	$Fe(CO)_5$
Co	9	8	17	$Co_2(CO)_8$
Ni	10	8	18	$Ni(CO)_4$

Die Übergangsmetalle können durch Rückbindung mit CO, das ein Zweielektronendonator ist, eine 18e-Schale bekommen.

Bei ungerader Elektronenzahl erfolgt Dimerisierung. Durch die dabei gebildete Metall-Metall-Bindung erreicht jedes der Metallatome doch eine 18e-Schale.

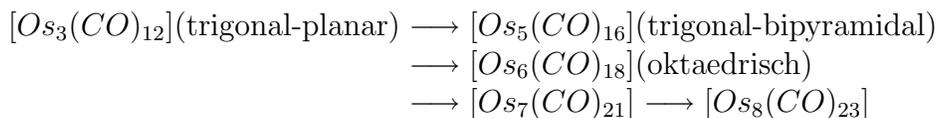
6.8.5 Darstellung von Carbonylverbindungen

Carbonylkomplexe sind heute eine sehr wichtige Verbindungskategorie in der Metallorganischen und der Koordinationschemie. Einige Darstellungsmethoden:



6.8.6 Carbonylcluster-Verbindungen

Hier seien nur einige mehrkernige Clusterverbindungen des Osmiums beispielhaft genannt, die aus $[Os_3(CO)_{12}]$ durch Pyrolyse hergestellt werden können:



Mit grösser werdenden Clustereinheiten werden die Moleküle den metallischen Strukturen immer ähnlicher.

6.8.7 Halogencluster-Verbindungen

Umsetzung von ternären Übergangsmetallhalogeniden mit Basen führt zu einer Reduktion des Halogenids:



Elektronenbilanz:

$$4 \cdot 6e - 8e = 16e \longrightarrow 8 \text{ Bindungen}$$

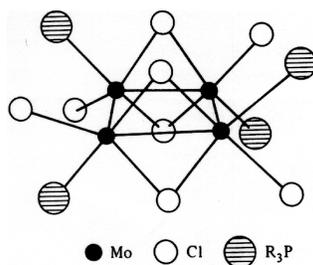
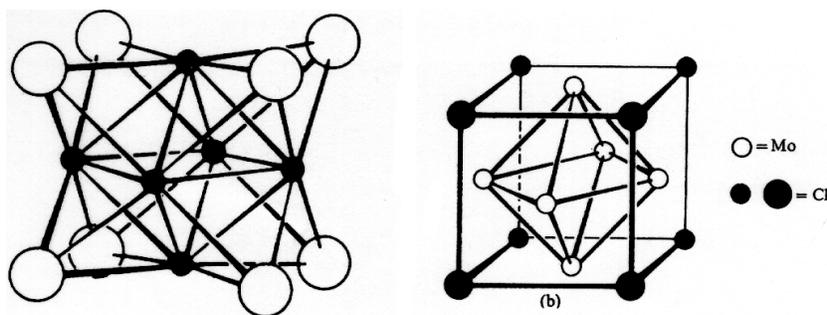


Abbildung 81: $(R_3P)_4Mo_4Cl_8$

6.8.8 Oktaedercluster und Chevrelphasen

$MoCl_2$ kristallisiert nicht wie $CrCl_2$ in der $CdCl_2$ -Struktur sondern bildet eine Anordnung, in der Mo_6 -Cluster mit Oktaedergeometrie vorliegen: $Mo_6Cl_{12} \cong [Mo_6Cl_8]Cl_4$

Hier zeigt sich wieder die grössere Bereitschaft der schwereren d-Elemente, Metall-Metallbindungen zu bilden.



Acht Cl^- -Liganden liegen über den Flächen des Mo_6 -Oktaeders. Die restlichen vier Halogenidionen verknüpfen die Cluster terminal. Elektronenbilanz: $6 \cdot 6e - 12e = 24e$ für die Bindung im Cluster

Das entspricht 12 Bindungen, die auf den Kanten des Oktaeders lokalisiert sind.

Nb_6Cl_{14} enthält eine andere Variante des oktaedrischen M_6 -Clusters.
 $Nb_6Cl_{14} \hat{=} [Nb_6Cl_{12}]Cl_2$

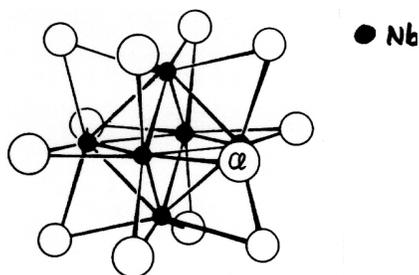


Abbildung 82: Die 12 Cl^- -Liganden liegen über den Kanten des Nb_6 -Oktaeders. Die restlichen zwei Halogenidionen verknüpfen die Cluster terminal.

Elektronenbilanz: $6 \cdot 5e - 14e = 16e$ für die Bindung im Cluster Das entspricht 8 Bindungen, die auf den Flächen des Oktaeders lokalisiert sind. In beiden Fällen weichen sich elektronenreiche Liganden und Metallelektronen aus (Coulombrepulsion, vgl. Ligandenfeldtheorie).

Die **Chevrelphasen**, $M_x[Mo_6X_8]$ mit M = ein- bis vierwertige Metalle und X = S, Se sind Clusterverbindungen, die durch ihre beachtlichen **supraleitenden** Eigenschaften bekannt geworden sind. Durch Veränderung des Stöchiometrieindex x kann die Zusammensetzung zur Optimierung der Supraleitung eingesetzt werden. Vor Entdeckung der Cupratsupraleiter war $Pb[Mo_6S_8]$ der beste bis dahin bekannte Supraleiter.

6.8.9 Schwächere Bindungen

Die mittlere Bindung in Nb_6Cl_{14} ist bezogen auf die Zahl der kürzesten interatomaren Vektoren (Kanten des Oktaeders) kleiner als eins. Auch in den Boranen und Boriden treten solche schwächeren Mehrzentrenbindungen auf, ebenso wie in den elektronenreichen Interhalogen- und Edelgasverbindungen. Typisch ist die Mehrzentrenbindung für Metalle und intermetallische Verbindungen (z.B. $CaAl_2$ / Lavesphasen; Hume-Rothery-Phasen) sowie für Legierungen.

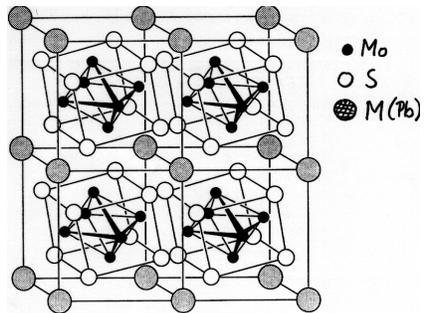


Abbildung 83: Der Supraleiter $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$

7 Elektronische Übergänge – Farben

Farben und elektronische Übergänge sind ursächlich miteinander verknüpft. Elektronische Übergänge liegen im Energiebereich des sichtbaren (und des nicht sichtbaren Ultraviolett-Bereiches) des elektromagnetischen Spektrums. Farben kennt man z.B. von den Flammenspektren der Elemente, insbesondere der elektropositiven Metalle (Tabelle 15).

Tabelle 15: Flammenfarben von Elementen

Li	rot				
Na	gelb				Pb
K	rot - violett	Ca	gelbbrot		As
Rb	rot	Sr	rot		Sb
Cs	blau	Ba	grün	Tl	grün
					Te
					fahlblau

7.1 Einfluss der Elektronenkonfiguration

1. Struktur,
2. Farbe,
3. Magnetismus,
4. Reaktivität,

5. elektronische Leitfähigkeit (kollektive Eigenschaft).

7.2 Übergangsmetallkomplexe

Bei Übergangsmetallkomplexen rührt die enorme Farbvielfalt von Übergängen zwischen den d-Orbitalen der Metalle her.

Tabelle 16: Farben von Übergangsmetall-Dihalogeniden, MX_2

Halogen-	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
F	grün	rosa	farblos	rosa	grün
Cl	farblos	(rosa)	farblos	blau	goldgelb
Br	farblos	rosa	gelb	grün	gelb

Tabelle 17: Farben von Übergangsmetall-Trihalogeniden, MX_3

Halogenatom	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
F	gelbgrün	rot	grün	rosa	–
Cl	violett	–	farblos	–	–
Br	grün	–	braun-grün	–	–

Obwohl die Farben auffällig sind, gehören sie nicht zu den intensivsten, die man kennt. Das liegt daran, dass d-d-Übergänge mindestens einfach verboten sind (\rightarrow **Paritätsverbot**).

7.2.1 Anorganische Farbpigmente

Anorganische Farbpigmente zeichnen sich in der Regel durch grosse Temperaturbeständigkeit und Farbechtheit aus. Wenn sie Schwermetalle enthalten, sind sie mit Vorsicht und unter Beachtung von Sicherheitsmassnahmen zu einzusetzen.

Starke Farben treten meist bei solchen Verbindungen auf, bei denen die Anregung von Elektronen einen Ladungstransfer zwischen Atomen bewirkt (\rightarrow Chargetransfer-Übergänge).

7.3 Liganden- und Kristallfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt Farbigkeit und allgemein spektroskopisches Verhalten von einkernigen Übergangsmetallkomplexen.

Dabei werden berücksichtigt:

1. Die d-Orbitale des Übergangsmetalls,
2. die Geometrie der Ligandenanordnung und
3. die Ligandenstärke (u.a. ihre Ladung).

Die wesentliche Wechselwirkung, die betrachtet wird, ist die Repulsion der am zentralen Metallatom verbleibenden Valenzelektronen und der elektronenreichen (elektronegativeren) Liganden. Im Gedankenexperiment geht man schrittweise vor:

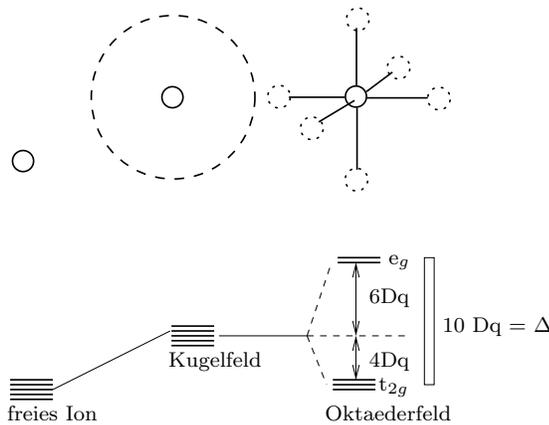
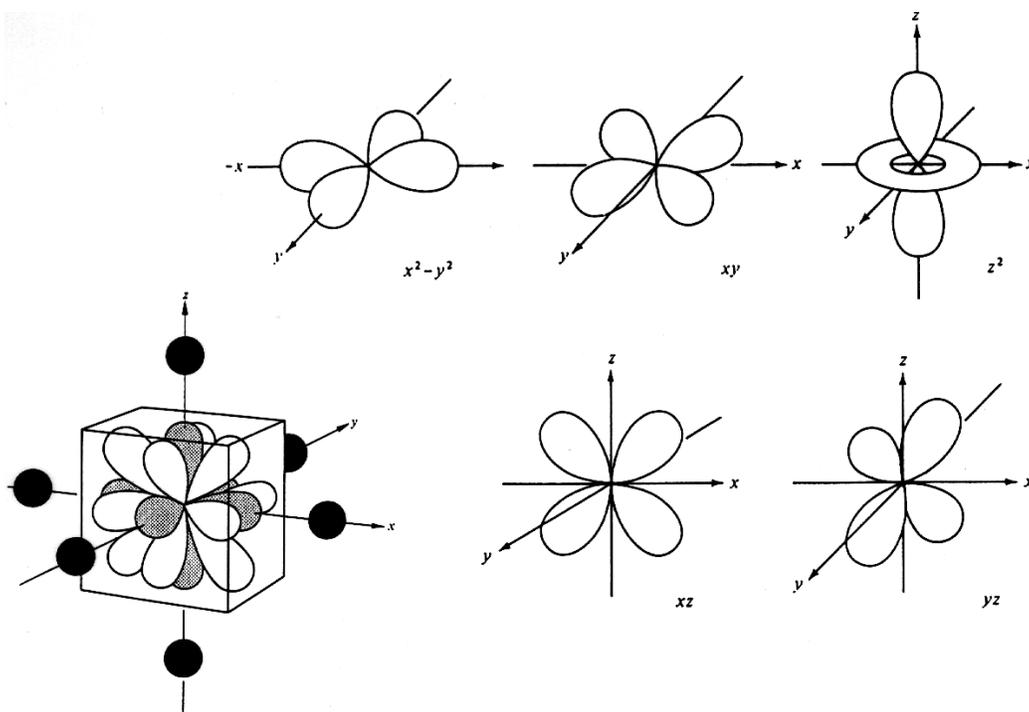


Abbildung 85: Gedankenexperiment zur Aufspaltung der d -Orbitale

Abbildung 84: Räumliche Anordnung der fünf d -Orbitale.

Die Elektronenzahl des freien Atomes bzw. Ions werden zunächst in eine Kugel gebracht, auf deren Oberfläche die Ladung der Liganden gleichmässig verteilt wird. Dadurch werden die Elektronenzahl angehoben (Repulsion!). Die hierfür notwendige Energie wird durch Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom geliefert, die aber energetisch tiefer liegen, z.B. durch die Coulomb-Wechselwirkung die von der Ladung des Metallions ausgeht.

Tabelle 18: Anorganische Farbpigmente

Farbe	Verbindung	Name	Verwendung
weiss	$BaSO_4$	Schwerspat	Papier
	ZnO	Zinkweiss	Kunststoffe
	$CaCO_3$	Kalkspat, Kreide	Füllstoff
	$(ZnS)_x(BaSO_4)$	Lithopone	leichtes Weiss, stabil gg. H_2S
	$Pb(OH)_2(PbCO_3)_2$	Bleiweiss	giftig, Aussenfarbe
	TiO_2	Rutil	ungiftig, hohe Deckkraft, lichtstabil
	$(BaSO_4, ZnO)_x(TiO_2)$	Kronostitanweiss	
schwarz	C	Kohle, Graphit, Russ	Druckerschwärze
grau	Zn Al	Schiefermehl Zinkstaub Aluminiumbronze	Malfarbe
gelb	CdS $PbCrO_4$	Cadmiumgelb Cromgelb	
ocker	FeO_x		Malfarbe
rot	HgS	Zinnober	
blau	$K[Fe(CN)_6Fe]_x$	Preussischblau, Berlinerblau, Turnbullsblau	Anstrichfarbe
	$CoAl_2O_4$	Cobaltblau	Malfarbe, Himmelsblau
	$(CoO)(Cr_2O_4)(Al_2O_3)$	Chromblaugrün	
	$Co(PO_4)_2$	Cobaltviolett	
	$Na_8Al_6Si_6O_{24}(S_2)$	Ultramarin	Künstler-Baufarbe
grün	$ZnCrO_4$	Zinkgrün	Künstler-Baufarbe
	$(PbCrO_4)_x[KFe(CN)_6Fe]$	Chromgrün	
	Cr_2O_3		
	$(Cr_2O_3)_x(BaSO_4)_y(ZnCrO_4)$	Viktoriagrün	Malfarbe

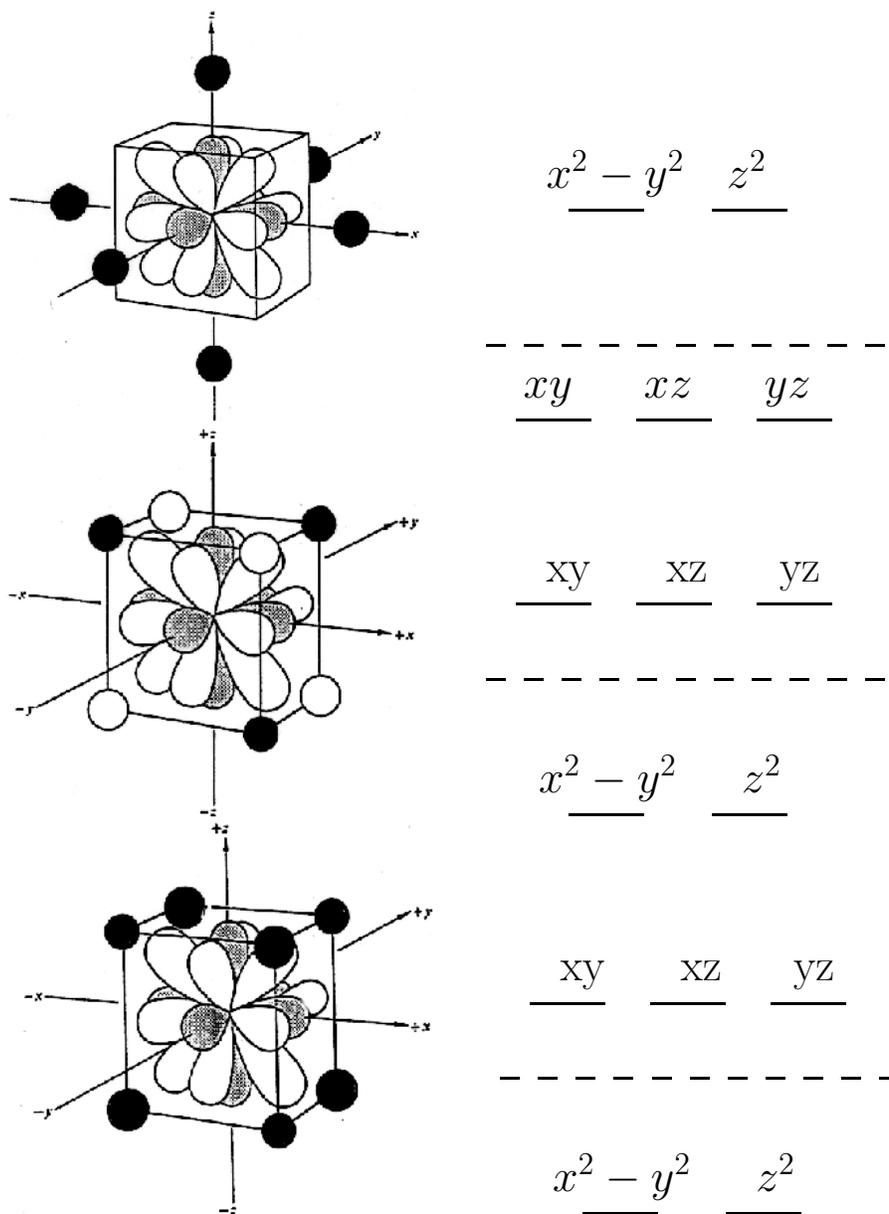


Abbildung 86: Die d-Orbitale spalten gemäss der Symmetrie des Ligandenfeldes ihre Entartung auf

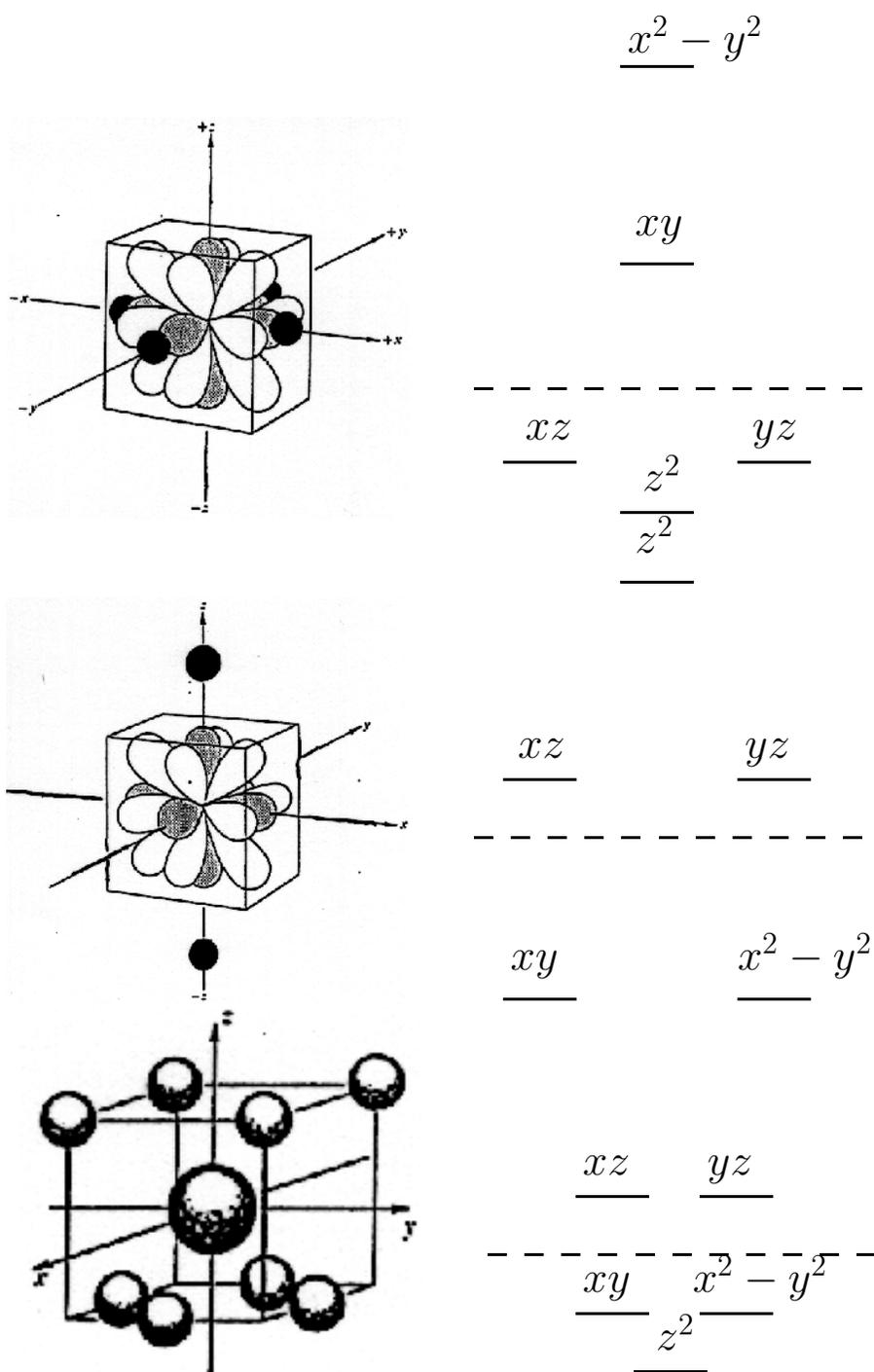


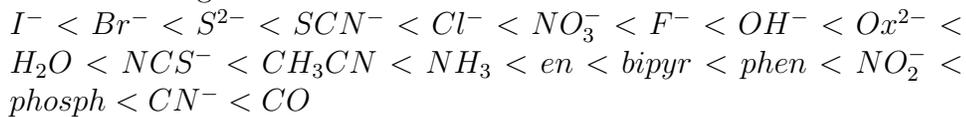
Abbildung 87: Die d-Orbitale spalten gemäss der Symmetrie des Ligandenfeldes ihre Entartung auf

7.3.1 Ligandenfeldaufspaltungsenergie

Die Aufspaltungsenergie zwischen tiefsten und höchsten d-Zuständen im Ligandenfeld wird als **10Dq** bezeichnet. Die Grösse von 10Dq hängt von verschiedenen Faktoren ab:

1. Oxidationsstufe des Metallatoms $15Dq(M^{2+}) \simeq 10Dq(M^{3+})$
2. Zahl der Liganden (vgl. Tetraeder \rightleftharpoons Würfel)
3. Geometrie : $10Dq(\text{Tetraeder}) \simeq \frac{4}{9} 10Dq(\text{Oktaeder})$
4. Natur der Liganden

Die **spektrochemische Reihe** gibt Liganden in der Reihenfolge zunehmender Ligandenstärke wieder:



Dabei sind verschiedene Wechselwirkungen wichtig:

- elektrostatische,
- Polarisations- und
- Dipol-Wechselwirkungen.

Die Ligandenstärke kann mit tabellierten Werten f_L nach *Jorgensen* beschrieben werden.

5. Art des Übergangsmetallions: 3d-, 4d-, 5d-Ion Diese kann ebenso mit tabellierten Werten g_M nach *Jorgensen* beschrieben werden.
6. Die **Messung von 10Dq**

$$10Dq = f_L \cdot g_M$$

Sie erfolgt i.d.R. spektroskopisch. Die Werte liegen etwa um 20 000 cm^{-1} . Umrechnungen:

$$1\text{cm}^{-1} = 83.6 \quad [\text{kJmol}^{-1}]$$

7.3.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE

Tabelle 19: Oktaedersymmetrie^a

Schwachtes Feld				Starkes Feld			
d^n	Konfiguration	Ungepaarte Elektronen	LFSE	d^n	Konfiguration	Ungepaarte Elektronen	LFSE
d^1	T_{2g}^1	1	$-4 D_q$	d^1	T_{2g}^1	1	$-4 D_q$
d^2	T_{2g}^2	2	$-8 D_q$	d^2	T_{2g}^2	2	$-8 D_q$
d^3	T_{2g}^3	3	$-12 D_q$	d^3	T_{2g}^3	3	$-12 D_q$
d^4	$T_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6 D_q$	d^4	T_{2g}^4	2	$-16 D_q + P$
d^5	$T_{2g}^3 e_g^2$	5	$0 D_q$	d^5	T_{2g}^5	1	$-20 D_q + 2P$
d^6	$T_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4 D_q$	d^6	T_{2g}^6	0	$-24 D_q + 2P$
d^7	$T_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8 D_q$	d^7	$T_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18 D_q + P$
d^8	$T_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12 D_q$	d^8	$T_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12 D_q$
d^9	$T_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6 D_q$	d^9	$T_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6 D_q$
d^{10}	$T_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 D_q$	d^{10}	$T_{2g}^6 e_g^4$	0	$0 D_q$

^a Diese Tabelle ist sehr stark vereinfacht, da sie auf den Energieniveaus von Einelektronenzuständen beruht; das heisst, Konfigurationswechselwirkung oder Beeinflussung der Elektronen untereinander sind vernachlässigt worden.

====

====

====

====

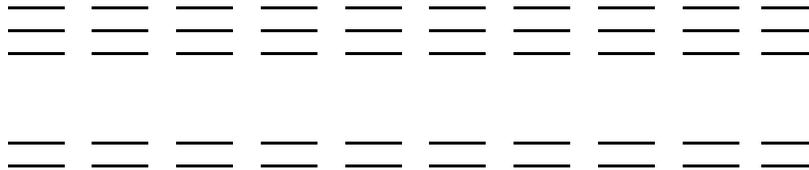
Tetraedersymmetrie Die Aufspaltung bei Tetraedersymmetrie ist kleiner, weil

1. die Zahl der Liganden kleiner ist
2. die d-Orbitale nicht direkt auf die Liganden gerichtet sind.

Tabelle 20: Tetraedersymmetrie. Einfluss schwacher Ligandenfelder mit Würfel- oder Tetraeder-Symmetrie auf die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms^a

d^n	Konfiguration	Ungepaarte Elektronen	LFSE
d^1	e^1	1	- 6 D_q
d^2	e^2	2	- 12 D_q
d^3	$e^2 t_2^1$	3	- 8 D_q
d^4	$e^2 t_2^2$	4	- 4 D_q
d^5	$e^2 t_2^3$	5	0 D_q
d^6	$e^3 t_2^3$	4	- 6 D_q
d^7	$e^4 t_2^3$	3	- 12 D_q
d^8	$e^4 t_2^4$	2	- 8 D_q
d^9	$e^4 t_2^5$	1	- 4 D_q
d^{10}	$e^4 t_2^6$	0	0 D_q

^a Da Tetraeder kein Symmetriezentrum haben, gibt es bei dieser Symmetrie nicht die Kennzeichnung *gerade* (Index g).



7.3.3 Paarbildungsenergie und Ligandenfeldstärke

Die Paarbildungsenergie muss immer aufgebracht werden ($P > 0$).

$$P = P_{Coul} + P_{Ex}$$

P_{Coul} = Coulombabstossung der Elektronen;

P_{Ex} = Austauschenergie

Tabelle 21: Paarbildungsenergie

d^5 -Ion	P_{Coul}	P_{Ex}	P [kJmol ⁻¹]	P [cm ⁻¹]
Cr^+	67	144	211	17690
Mn^{2+}	91	194	285	23825
Fe^{3+}	120	237	357	29875

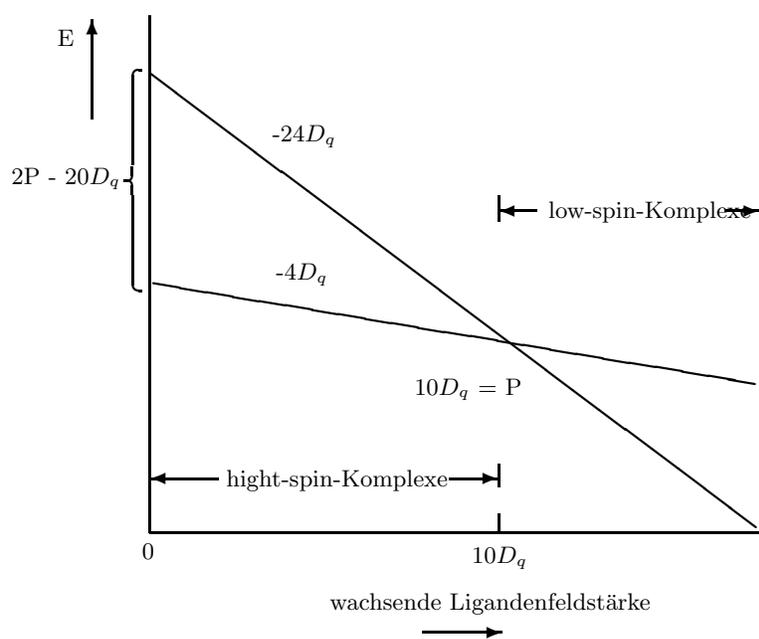


Abbildung 88: Beziehung zwischen Paarbildungsenergie und Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie für oktaedrische d^6 -Komplexe

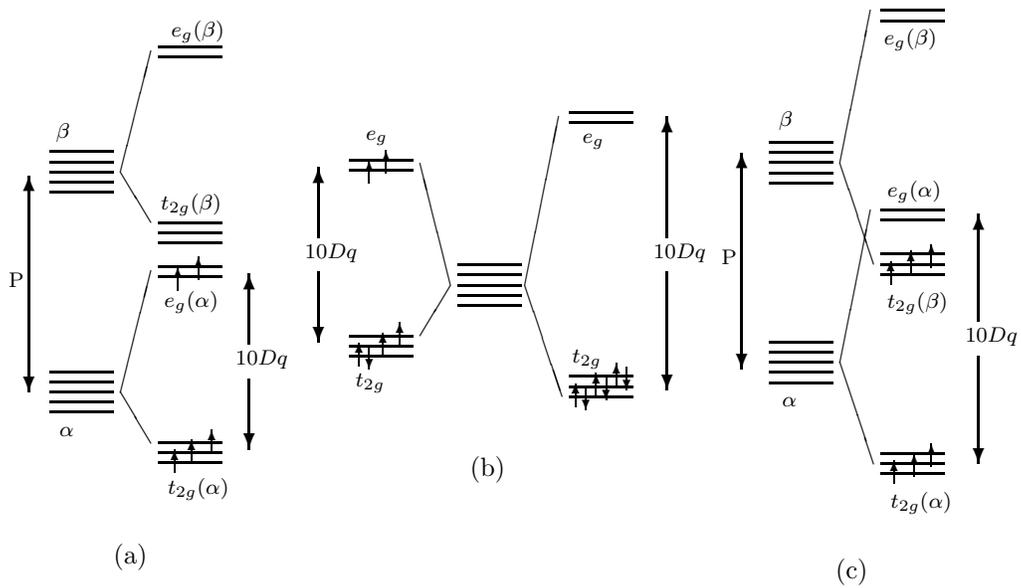


Abbildung 89: Besetzung von Energieniveaus in schwachen und starken oktaedrischen Ligandenfeldern.

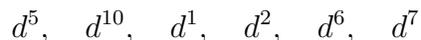
(a) Ungepaarte Elektronen bei einer d^5 -Konfiguration in einem schwachen Ligandenfeld.

(b) Übliche Darstellung der Elektronenordnung für d^6 in einem schwachen (links) und einem starken Ligandenfeld (rechts) ohne besondere Angabe der Paarbildungsenergie.

(c) Spinpaarung bei der d^6 -Konfiguration in einem starken Ligandenfeld.

7.3.4 Konkurrenz von Oktaeder- und Tetraederkoordination

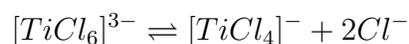
Die folgenden Ionen sind in Oktaederkoordination nur wenig stabiler:



Die tetraedrische Koordination erreicht bei $-12Dq_T$ ihre grösste LFSE ($\simeq -5Dq_O$).

So findet man Cr^{3+} nur 6-fach koordiniert,

Ti^{3+} , V^{3+} noch bevorzugt 6-fach koordiniert, aber das Gleichgewicht:



existiert.

M^{2+} -Metallionen findet man meist in tetraedrischer Koordination z.B.



bei zweiwertigem Vanadium tritt wieder ein Gleichgewicht auf:



existiert.

7.3.5 Quadratisch planare Anordnung

Die quadratisch planare Anordnung ist aus Sicht der optimalen Koordination zunächst unvollständig. Es muss also elektronische Gründe für die Bildung quadratisch planarer Komplexe geben.

Der Übergang Oktaeder — quadratisch planar geht einer weiteren Aufhebung der Entartung einher:

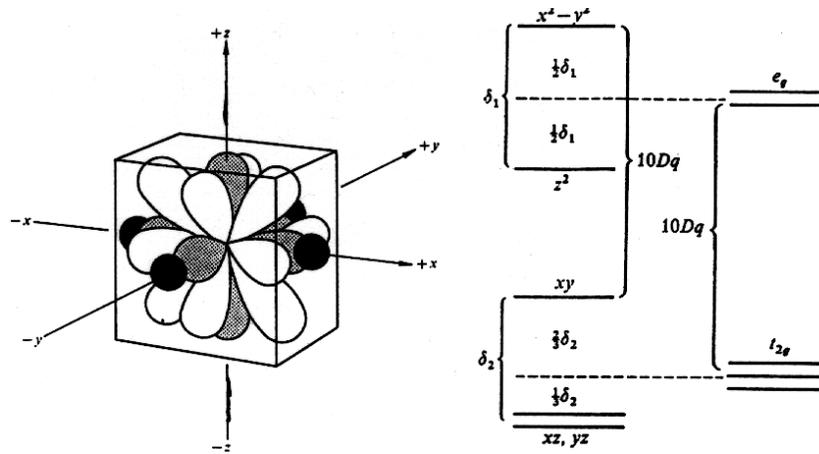


Abbildung 90: Übergang oktaedrisch - quadratisch planar

Typische Komplexe:



Bei schwereren Homologen (4d-, 5d-Elemente) ist Spinpaarung leichter möglich:
 $10Dq(Au^{II}) \simeq 1.8 \cdot 10 Dq(Cu^{II})$.

7.3.6 Jahn-Teller-Theorem

- Jede nicht-lineare Struktur, die elektronische Bahnentartung zeigt, muss sich verzerren. (Grundzustand = s)
- Die Theorie macht keine Aussage über Grösse und Richtung der Verzerrung.

Der Jahn-Teller-Effekt kann a) statisch und b) dynamisch sein.

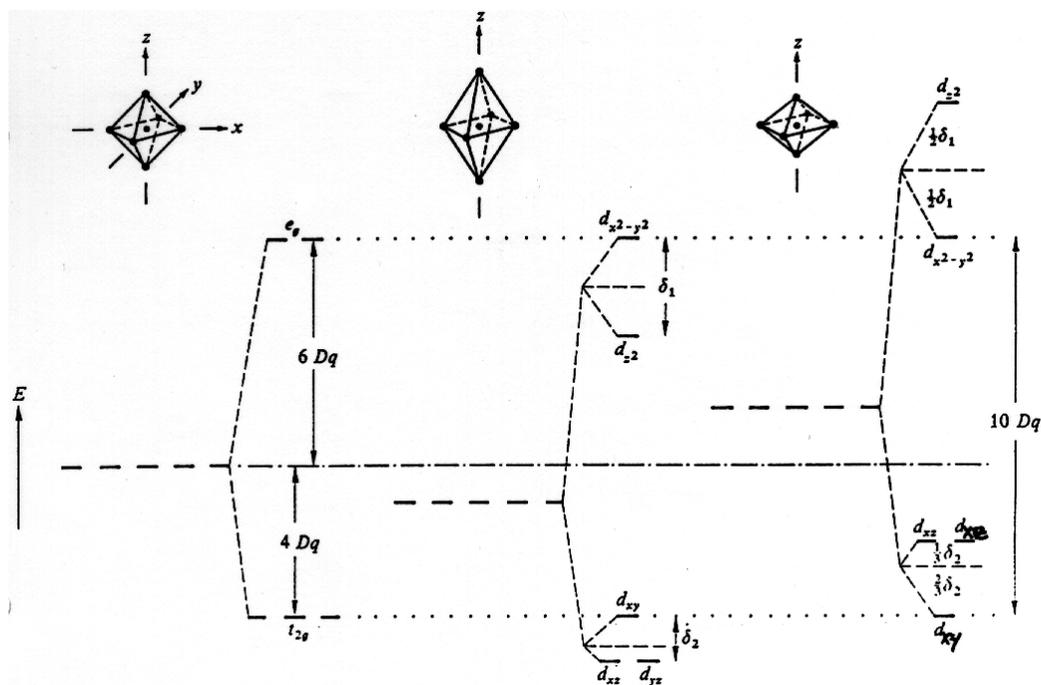


Abbildung 91: Beeinflussung der Energieniveaus durch tetragonale Verzerrung: links: reguläres Oktaeder, Mitte: gestrechtes Oktaeder, rechts: gestauchtes Oktaeder.

7.3.7 Gitterenergie und Ionenradien

Die Gitterenergie von Übergangsmetallsalzen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie.

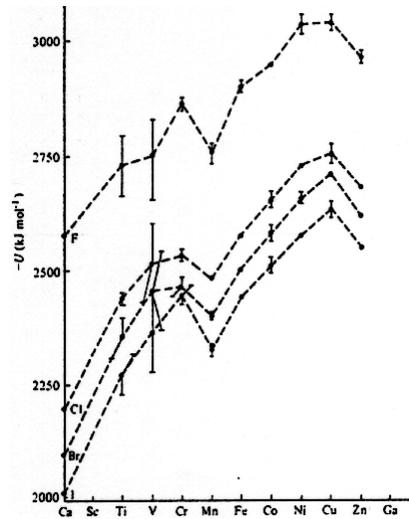


Abbildung 92: Die zunehmende Untergrundenergie ist auf die steigende effektive Kernladung zurückzuführen.

Die Ionenradien sind neben den bekannten Trends auch vom Spinzustand abhängig.

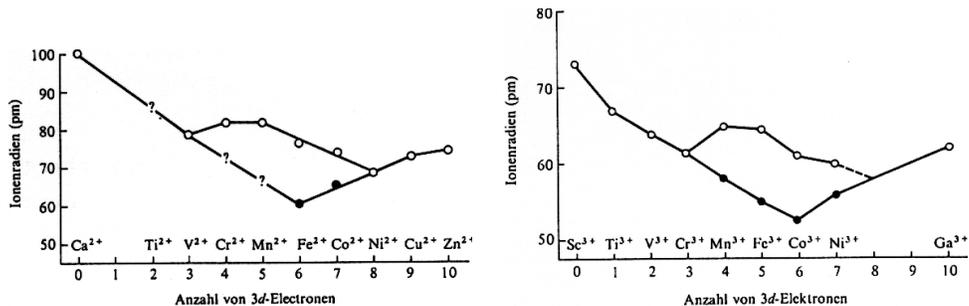


Abbildung 93: Der Spinzustand verändert den Ionenradius

7.4 Spinelle und Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie

7.4.1 Spinellstruktur

Spinelle sind Verbindungen der Zusammensetzung AB_2O_4 .

- Die O-Atome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung.

7.4 Spinelle und Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie

- Die A-Atome besetzen $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken.
- Die B-Atome besetzen $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken.

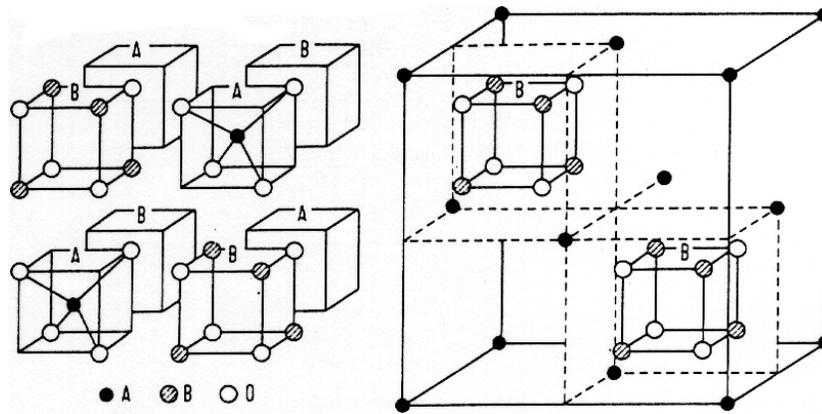


Abbildung 94: Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten: $A_8B_{16}O_{32}$.

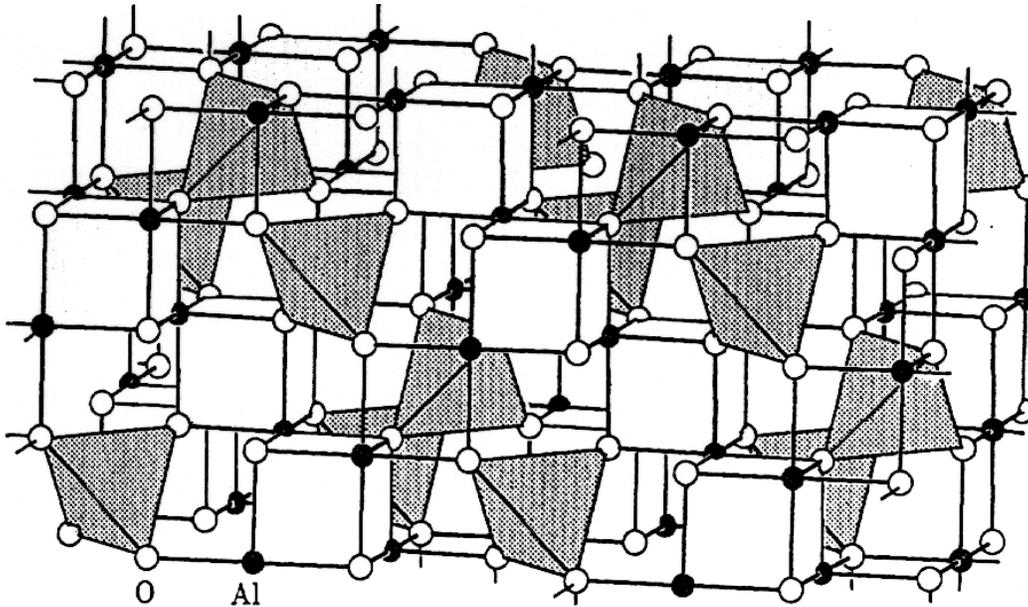
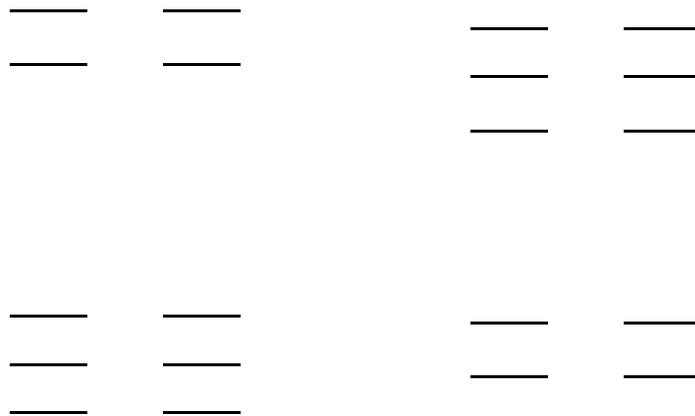


Abbildung 95: Die Spinellstruktur (zwei Elementarzellen). Die Mg^{2+} -Ionen befinden sich in den Mitten der dunklen Teraeder.

Es gibt normale und inverse Spinelle. Bei den letzteren bewirkt die Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie eine (teilweise) Vertauschung der Kationenpositionen.

Inverse Spinelle sind z.B. $NiFe_2O_4$ mit $Ni^{2+} - d^8$ und $Fe^{3+} - d^5$ -Ionen:



7.4 Spinelle und Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie

Mit

$$LFSE_{tet} = -8Dq_T \hat{=} -3.55Dq_O$$

und

$$LFSE_{okt} = -12Dq_O$$

resultiert eine

$$OPSE = -8.45Dq_O$$

Für ein Ligandenfeld von O^{2-} entspricht das ca. -95 kJmol^{-1} ;

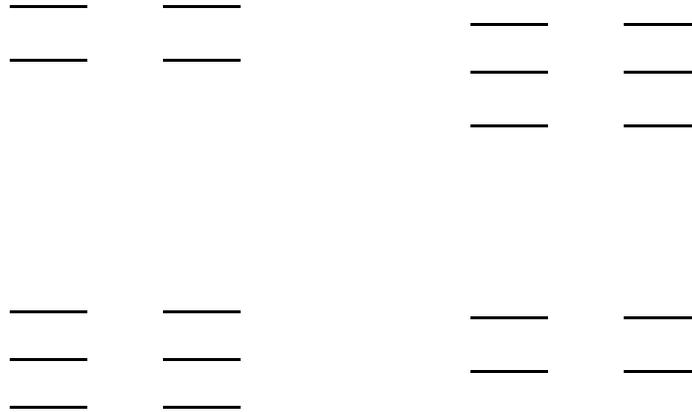
Tabelle 22: Relative Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien (LFSE) und daraus resultierende Oktaederplatz-Stabilisierungsenergien (OPSE) für die Elektronenkonfigurationen d^1 bis d^9 .

Konfiguration	LFSE, (Tetraeder) gemessen in		LFSE, (Oktaeder) high-spin	OPSE, high-spin	LFSE, (Oktaeder) low-spin	OPSE, low-spin
	Dq_T	Dq_O ^a	Dq_O	Dq_O	Dq_O	Dq_O
d^1	-6	-2.67	-4	-1.33	-4	-1.33
d^2	-12	-5.33	-8	-2.67	-8	-2.67
d^3	-8	-3.55	-12	-8.45	-12	-8.45
d^4	-4	-1.78	-6	-4.33	-16 + P	-14.22 + P
d^5	0	0	0	0	-20 + P	-20.00 + 2 P
d^6	-6	-2.67	-4	-1.33	-24 + 2 P	-21.33 + 2 P
d^7	-12	-5.33	-8	-2.67	-18 + P	-12.67 + P
d^8	-8	-3.55	-12	-8.45	-12	-8.45
d^9	-4	-1.78	-6	-4.22	-6	-4.22

^a Die Stabilisierungsenergien für das Tetraeder sind mit $Dq_T = \frac{4}{9}Dq_O$ in Dq_O -Einheiten umgerechnet worden.

und z.B. Magnetit $FeFe_2O_4$ mit $Fe^{2+} - d^6$ und $Fe^{3+} - d^5$ -Ionen:

7.4 Spinelle und Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie



Mit

$$LFSE_{tet} = -6Dq_T \hat{=} -2.67Dq_O$$

und

$$LFSE_{okt} = -4Dq_O$$

resultiert eine OPSE = $-1.33Dq_O$.

Auch Mn_3O_4 ist ein inverser Spinell mit einer OPSE = $-4.22Dq_O$.

Tabelle 23: Theoretisch erwartete und experimentell gefundene Kationenverteilung in Spinellen $A^2=B_2^3+O_4$ ^a

A	B													
	Al ³⁺		Ga ³⁺		Fe ³⁺		Cr ³⁺		Mn ³⁺		V ³⁺		Co ³⁺	
	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.
Mg ²⁺	0.88 I	O	I	O	I	O	N	N		N	N	N		N
Zn ²⁺	N	O	N	O	N	O	N	N	N,T	N	N	N		N
Cd ²⁺	N	O	N	O	N	O	N	N	N	N		N		N
Mn ²⁺	N	O		O	I	O	N	N	N	N	N	N		N
Fe ²⁺	N	I		O	I	I	N	N		N	N	I + N		N
Co ²⁺	N	I		I	I	I	N	N		N		I + N	N	N
Ni ²⁺	$\frac{3}{4}I + \frac{1}{4}N$	I	I	I	I	I	N	N		I + N		I		I
Cu ²⁺	I	I		I	0.86I, T	I	N	N		N		I		N

^a Abkürzungen: **N** normal; **I** invers; **O** OPSE ermöglicht keine Voraussage; **T** tetragonale Verzerrung durch Jahn-Teller-Effekt.

Quelle: T.M.Dunn, D. S. McClure und R. G. Pearson, "Some Aspects of Crystal Field Theory", Harper & Row, New York, 1965, S. 86, sowie A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5. Aufl. Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 595.

Index

- β -Cristobalit-Typ, 57
Arrhenius, 86
Böhm, M., 101
Barlett, N., 116
Berri, 112
Born-Landé, 80
Born, 59
Brönstedt, 86
Claassen, H. H., 116
Drago, 88
Frenkel, 66
Gauss, 128
Gillespie, 110
Haber, 59
Hoffmann, R., 147
Hoppe, R., 116
Huheey, J., 70
Irving, 91
Jaffé, 98
Jahn-Teller, 126
Jorgensen, 176
Kapustinskii, 49
Koopmann, 31
Landé, 60
Lewis, 86
Lowry, 86
Mulliken, 97
Nyholm, 110
Pauling, Linus, 61, 95
Pauling, 38, 62
Pearson, 91, 94
Sanderson, 100
Schottky, 66
Shannon, R. D., 61
Slater, 34, 128
Usanovich, 86
Van der Waals, 97
Walsh, 152
Wells, A. F., 70
Williams, 91
Yatsimirskii, 60
- Abschirmung, 33
Abstands-Volumen-Paradoxon, 61
Acidität, 87
Aggregate von Atomen, 71
Amphoterie, 87
antiferromagnetische Kopplung, 27
arachno, 161
Atome
 Aggregate, 71
Atomorbitale
 Linearkombinationen, 128
Aufpunkt, 46
- Basen, 85
 harte, 91
 weiche, 91
Basenanhydrid, 86
Basissatz, 128
Basizität, 87
Batteriesysteme, 77
BCS-Theorie, 125
BeH₂, 154
Bernalsche Kugelpackungen, 41
Berri-Pseudo-Rotation, 112
Beweglichkeit, 65
Bindung
 ionische, 70
 kovalente, 70

- Bismut, 124
Bohrsches Magneton, 27
Born - Haber - Kreisprozess, 59
Born-Landé-Gleichung, 81
Bornexponent, 63
Bornsche Abstossung, 49

Caesiumchlorid-Typ, 50
Caesiumchloridtyp, 45
Calciumcarbid-Typ, 56
Carbonylcluster, 166
Carbonylkomplexe, 166
Carboxylatkomplexe, 164
Chalcogene, 124
Chevrelphasen, 168
Clathratverbindungen, 116
 clos, 161
Clusterverbindungen, 160
Coulombenergie, 46, 49, 54

Defekte, 66
Diamagnetismus, 27
Diamantstruktur, 51
Dreizentrenbindungen, 160

Edelgasverbindungen, 116
effektive Kernladung, 33
elektrochemische Zelle, 69
Elektron-Phonon-Kopplung, 125
Elektronegativität
 nach Allred und Rochow, 96
 nach Mulliken und Jaffé, 98
 nach Pauling, 95
Elektronenkonfigurationen, 28
Elektronenmangelverbindungen, 160
Elektronenpaar-Theorie, 105
Elektronenspin, 27
Elektronenzustand, 27

Fajans-Regel, 78
Farbpigmente, 171
Fehlordnung, 65
Flammenfarben, 169
Fluorit-Typ, 55
Frenkel-Fehler, 66
frontier orbital, 137

Gashydrate, 116
Gauss-Orbitale, 128
gemischte Valenz, 125
Gitterenergie, 82
Grenzorbital, 137
Grenzstruktur, 109

Halogencluster, 167
highest occupied molecular orbital,
 137
Hochtemperatursupraleiter, 125
HOMO, 137
HSAB-Konzept, 91
Hybridorbitale, 106, 107
Hydratisierungsenthalpie, 80

Interhalogenverbindungen, 113
Iod, 113
Iodhalogenide, 113
Ionenbindung, 40
Ionenleitung, 66
Ionenpotenzial, 78
Ionenradien, 59
ionische Resonanzenergie, 96
Ionisierungsenergie, 29
Ionisierungspotenzial, 29
Ionizität, 38
Isolobalkonzept, 147

Jahn-Teller-Effekt, 126
Jahn-Teller-Theorem, 183

- Kohlenmonoxid, 141
Komplexe, 91
Koopmanns Theorem, 31
Korngrenzen, 66
Kovalenz, 38
Kovalenzradien, 97
Kristallfehler, 65
Kronenschwefel, 124
Kugelpackungen, 41
- Lösungseffekte, 80
LCAO, 128
Lewissäuren, 36
LFSE, 177
Liganden- und Kristallfeldtheorie, 171
Ligandenfeldaufspaltungsenergie, 176
Ligandenfeldstabilisierungsenergie, 177
Lonsdaleitstruktur, 52
lowest unoccupied molecular orbital, 137
LUMO, 137
Lux-Flood, 86
- Mössbauerspektroskopie, 39
Madelungfaktor, 45
MAPLE, 45
Metall-Metall-Bindung, 166
Methan, 106, 146
Methylquecksilberkation, 91
mixed valence, 125
- Natrium-Schwefel-Batterie, 69
Natriumchlorid, 44
Nickelarsenit-Typ, 53
nido, 161
NMR-Spektroskopie, 39
Nyholm-Gillespie-Regeln, 110
- O₂-Moleküle, 136
Oktaederlücken, 43
Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie, 185
Oktaederlücken, 44
OPSE, 188
Orbitalwechselwirkung, 141
Orthogonaltrajektorien, 60
Osmiumtetraoxid, 118
Oxidationszahl, 37, 39
- Paarbildungsenergie, 179
Paramagnetismus, 27
Paulischer Lückensatz, 38
Perowskitstruktur, 126
Photoelektronenspektroskopie, 39
Pigmente, 171
pK_B, 87
pK_S, 87
pK-Wert, 87
Pnictide, 121
Polarisation, 70
Polonium, 124
Polyiodide, 113
Pseudoorbital, 35
Pseupotenzialverfahren, 35
- Radienverhältnisse, 64
Radikale, 39
Regeln zur VB-Theorie, 108
relativistischer Effekt, 120
Repulsion, 49
Resonanzstruktur, 109
Rubidium-Silber-Iodid, 68
Rutil-Typ, 58
- Säureanhydrid, 86
Säuren, 85
harte, 91

-
- weiche, 91
SALC, 150
SALO, 150
Schottky-Fehler, 66
Schrödinger Gleichung, 14
Slater-Orbitale, 35, 128
Solvatisierungsenthalpie, 82
spektrochemische Reihe, 176
Spinelle, 185
Steinsalz, 44
Struktur
 CaC_2 , 56
 CaF_2 , 55
 SiO_2 , 57
 TiO_2 , 58
 $CdCl_2$, 71, 72
 CdI_2 , 73
Superionenleiter, 66
Supraleitung, 125, 168
Symmetriegerichte Orbitale, 108

Teilchen im Kasten, 15
Tetraederlücken, 43
Translations-(verschiebungs-)Symmetrie,
 40

Univalenzradien, 63

Valence-Shell-Elektron-Pair-Repulsion,
 110
Valenz, 38
Valenzfluktuation, 125
Valenzstruktur-Theorie, 105
Van der Waals Radien, 97
VB-Theorie, 105
Versetzen, 66
VSEPR-Theorie, 110

Wadesche Regeln, 160

Walsh-Diagramm, 152, 158
Wurtzit-Typ, 52

XPS, 39

Zentrenbindung, 71
Zinkblende-Typ, 51
Zinksulfid, 51
Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung,
 130