ANGEWANDTE CHEMIE

633.700

für Studierende des Masterstudiums Advanced Materials Science

WS 2013/2014

Vorlesungsbegleitende Unterlagen I

a.o.-Univ.Prof. Dr. Christoph Marschner

Institut für Anorganische Chemie, TU Graz

Lehrbücher:

Einführende Lehrbücher:

Erwin Riedel: **Allgemeine und Anorganische Chemie**, de Gruyter Verlag.

Gutmann/Hengge: **Anorganische Chemie,** Verlag VCH.

Nylen/Wigren: **Einführung in die Stöchiometrie**, Steinkopff Verlag.

Erwin Riedel: **Anorganische Chemie**, de Gruyter Verlag.

Weiterführende Lehrbücher:

Hollemann/Wiberg: **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, de Gruyter Verlag.

Greenwood/Earnshaw: **Chemie der Elemente**, Verlag VCH.

Allgemeine Chemie: Befasst sich mit (einfachen) Grundgesetzen, die für alle Bereiche der Chemie gültig sind.
z. B.: Chemische Gleichgewichte , Reaktionsgeschwindigkeiten, Gasgesetze, u.s.w.

Anorganische Chemie: Aus historischen Gründen wird zwischen der organischen (Chemie der lebenden Materie) und der anorganischen (Chemie der toten Materie) unterschieden.
Die erstmalige Synthese von Harnstoff (organischer Stoff) aus Ammoniumcyanat (anorganischer Stoff) durch Wöhler (1828) zeigte die Verwandtschaft der Disziplinen.

Moderne Org. Chem.: Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs
Moderne Anorg. Chem.: Chemie der Elemente

ATOMBAU

Elementarteilchen, Atomkern, Hülle.

Elementarteilchen sind die kleinsten Bausteine der Materie, sie sind durch physikalische Prozesse teilweise ineinander umwandelbar.

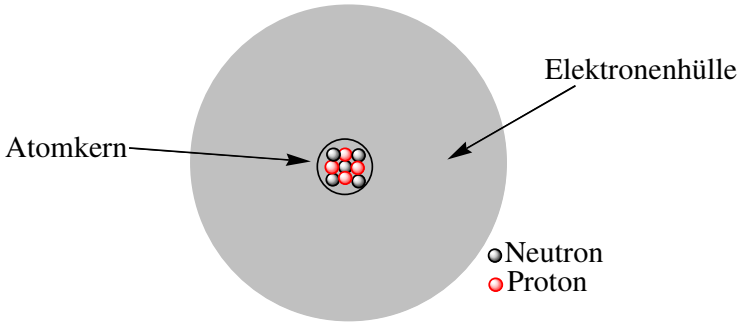
Wichtig für das chemische Verständnis des Atombaus: *Proton, Neutron, Elektron*

Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	$0.91 \cdot 10^{-30}$ kg $5.59 \cdot 10^{-4}$ u	$1.6725 \cdot 10^{-27}$ kg 1.007277 u	$1.6748 \cdot 10^{-27}$ kg 1.008665 u
Ladung	-e	+e	neutral

Elementarladung: $1.6022 \cdot 10^{-19}$C

Atomare Masseneinheit: 12 u = $^{12}_{6}C$

Schematische Darstellung des Atoms: (*Ernest Rutherford* 1911, Bestrahlung von Goldfolie mit α-Strahlen).



Atomradius: ca. 10^{-10} m (1Å)
Kernradius: $10^{-14} - 10^{-15}$ m

Nukleonen: Kernteilchen (Protonen und Neutronen)
Kernladungszahl (Z): Anzahl der Protonen im Kern
Nukleonenzahl: Anzahl der Protonen und Neutonen im Kern

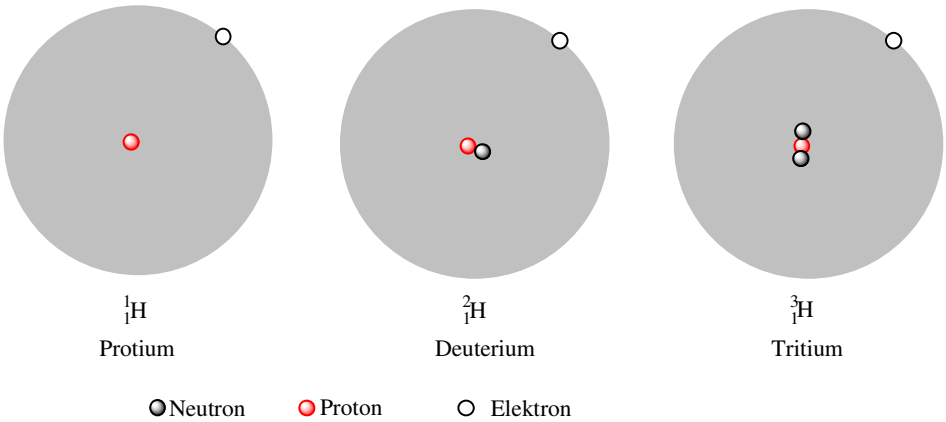
Da Atome neutrale Teilchen sind gilt: Kernladungszahl = Elektronenzahl

Chemische Elemente, Isotope

Abweichend von Daltons Hypothese bestehen Elemente nicht aus einer einzigen Atomsorte. Vielmehr können sie sich in der Anzahl der Neutronen in ihrem Kern unterscheiden.
Ein chemisches Element besteht demnach aus Atomen mit gleicher Protonen- und Elektronenanzahl, die Anzahl der Neutronen kann differieren.
Die für ein Element charakteristische Anzahl von Protonen bezeichnet man auch als die *Ordnungszahl.*
Eine durch Protonen- und Neutronenanzahl definierte Atomsorte nennt man *Nuklid*, welches in folgender Schreibweise dargestellt wird:

$$^{\text{Nukleonenzahl}}_{\text{Protonenzahl}}\text{Elementsymbol}$$

Nuklide mit gleicher Protonenzahl aber unterschiedlicher Neutronenzahl heißen *Isotope.*



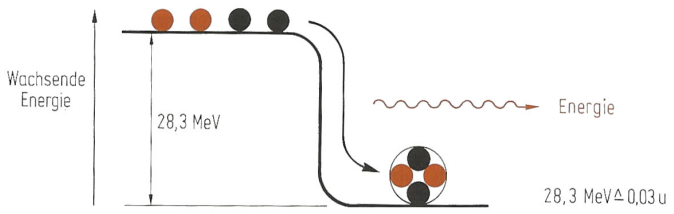
Elemente die nur aus eine Nuklidsorte bestehen nennt man *Reinelemente.*
Elemente die sich aus mehreren Isotopen zusammensetzen werden *Mischelemente* genannt.
Nuklide mit gleicher Nukleonen- aber unterschiedlicher Protonenzahl heißen *Isobare* (^{14}C, ^{14}N).

Massendefekt, Äquivalenz von Masse und Energie

Die Masse eines Nuklids ist stets kleiner als die Summe der Massen seine Bausteine.
Dieser *Massendefekt* lässt sich durch das Einsteinsche Gesetz der Äquivalenz von Masse und Energie deuten.

$$E = m \cdot c^2 \qquad (c = 2.9979 \cdot 10^8\ ms^{-1})$$

Der Masse einer atomaren Masseneinheit (1u) entspricht eine Energie von 931 MeV
($1\ J = 6.242 \cdot 10^{18}\ eV$).



Bei der Vereinigung von Protonen Neutronen zu einem Atomkern wird die dem Massendefekt entsprechende Energie frei. Sie entspricht der Energie die aufgewendet werden muss um den Kern wieder in Einzelteile zu zerlegen (oder auch: der Energie welche die Kernteilchen zusammenhält).

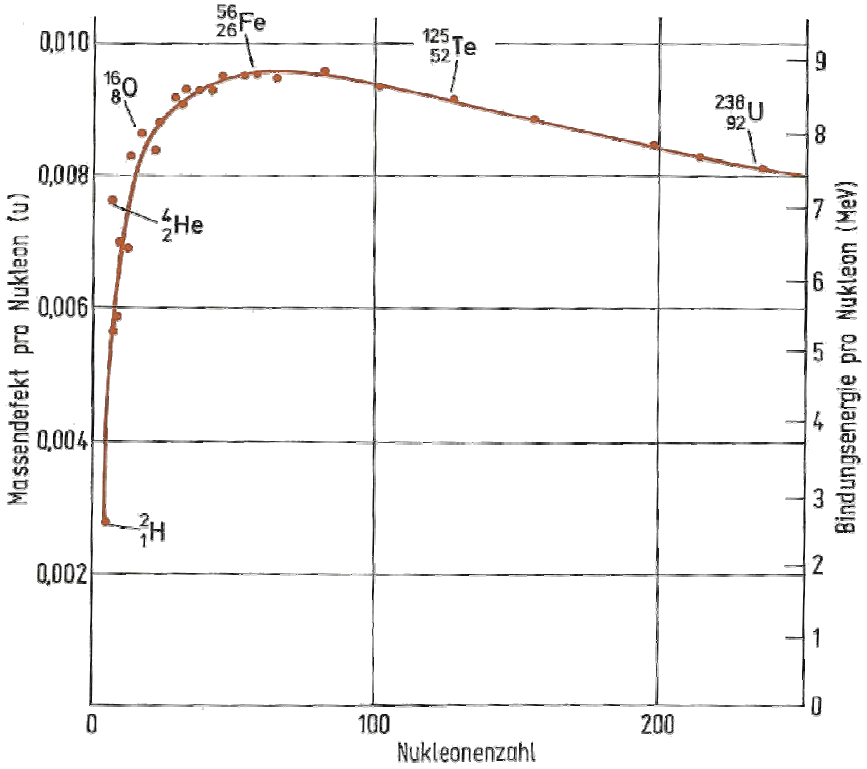


Abbildung: Kernbindungsenergie pro Nukleon

KERNREAKTIONEN

Radioaktivität

1896: *Henri Becquerel* entdeckt, dass Uranverbindungen Strahlen aussenden (*Radioaktivität*).
1898: *Marie und Pierre Curie* isolieren das radioaktive Element Radium.
1903 : *Rutherford und Soddy* deuten Radioaktivität als Zerfall instabiler Atomkerne und die Strahlung als Zerfallsprodukte.

Bei natürlichen radioaktiven Elementen unterscheidet man drei Arten der emittierten Strahlen:

α-Strahlung: Besteht aus ^{4}He Teilchen (Heliumkerne)
β-Strahlung: Besteht aus Elektronen
γ-Strahlung: Hochenergetische elektromagnetische Strahlung (aus angeregten Kernzuständen)

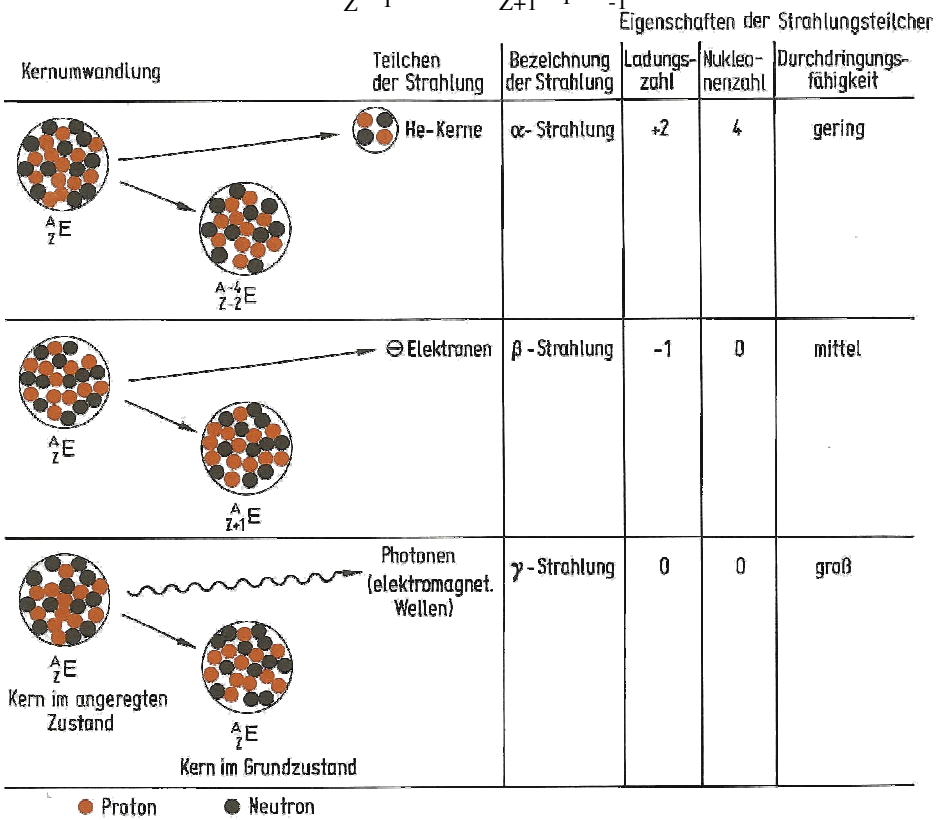
α-Zerfall: $^{226}Ra \rightarrow {}^{222}Rn + {}^{4}He$
β-Zerfall: $^{40}K \rightarrow {}^{40}Ca + e$ (Umwandlung eines Neutrons in ein Proton)

Der Radioaktive Zerfall ist mit einem Massendefekt verbunden. Die der Massenabnahme äquivalente Energie wird von dem emittierten Teilchen als kinetische Energie aufgenommen.

Durch den radioaktiven Zerfall kommt es zu *Elementumwandlungen* gemäß den *radioaktiven Verschiebungssätzen.*

α-Zerfall: $${}^{A}_{Z}E_1 \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}E_1 + {}^{4}_{2}He$$

β-Zerfall: $${}^{A}_{Z}E_1 \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}E_1 + {}^{0}_{-1}e$$



Da die bei einem radioaktiven Zerfall entstehenden Produkte meist wieder instabil sind, kommt es zu einer *Zerfallsreihe*.
Weil es nur beim α-Zerfall auch zu einer Änderung der Nukleonenzahl kommt (Verminderung um 4) gibt es 4 radioaktive Zerfallsreihen entsprechend den Nukleonenzahlen: 4n (Thoriumreihe), 4n+1 (Neptuniumreihe), 4n+2 (Uran-Radiumreihe) und 4n+3 (Actinium-Uranreihe).

Aktivität

Die Einheit der *Aktivität* einer radioaktiven Substanz ist das Becquerel (Bq).
1 Bq entspricht einer Menge radioaktiven Materials bei dem es zu einem Strahlungsakt pro Sekunde kommt.

Zerfallsgeschwindigkeit

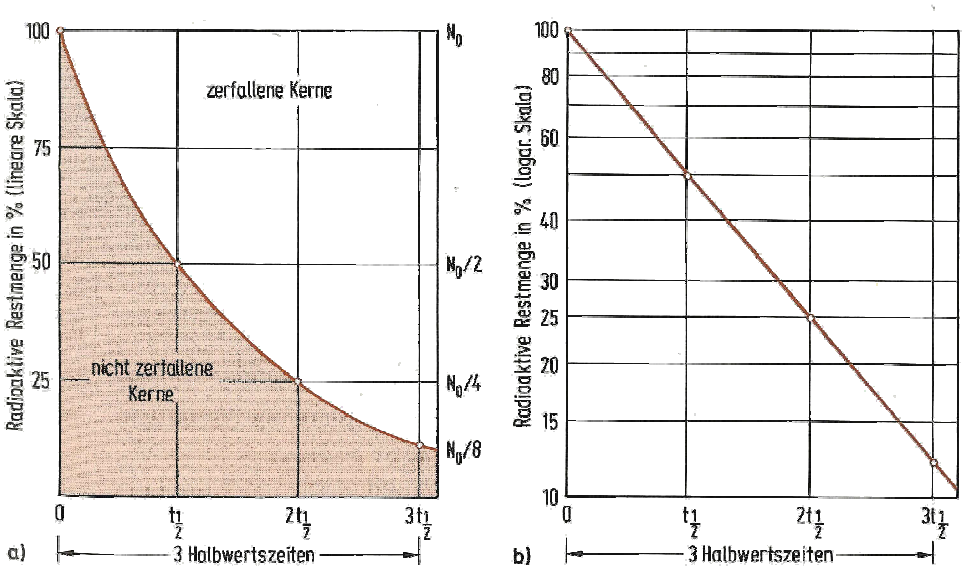
Der radioaktive Zerfall erfolgt spontan und kann nur statistisch analysiert werden. Pro Zeiteinheit zerfällt jedoch immer der gleiche (nuklidspezifische) Anteil der vorhandenen Kerne.
Die Anzahl der zum Zeitpunkt t noch vorhandenen Kerne N_t hängt mit der ursprünglich vorhandenen Menge N_0 über die folgende Beziehung zusammen.

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

wobei λ als *die Zerfallskonstante* bezeichnet wird.

Die Zeit in der die Hälfte der Kerne zerfallen ist, wird vielfach verwendet und als *Halbwertszeit* ($t_{1/2}$) bezeichnet.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$



Altersbestimmung:

^{14}C-Methode:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p \quad \text{Atmosphärenreaktion}$$

$t_{1/2}$ von ^{14}C ist 5730 Jahre. Gute Genauigkeit bis zu ca. 75.000 Jahre.

Künstliche Nuklide

Durch Beschuss von natürlichen Nukliden mit α-Teilchen, Protonen, Neutronen, Deuteronen u.a. kann man künstliche Nuklide erzeugen. Meist sind sie nicht stabil.

1934: *Joliot und Curie*

$^{27}Al + {}^{4}He \rightarrow {}^{30}P + n;$ $\qquad$ $^{30}P \rightarrow {}^{30}Si + e^{+}$ (Positron) $\qquad$ *künstliche Radioaktivität*

Kernspaltung und Fusion

1938: *Hahn und Straßmann:* Der Beschuss von Uran mit langsamen Neutronen führt zur Spaltung von Kernen.

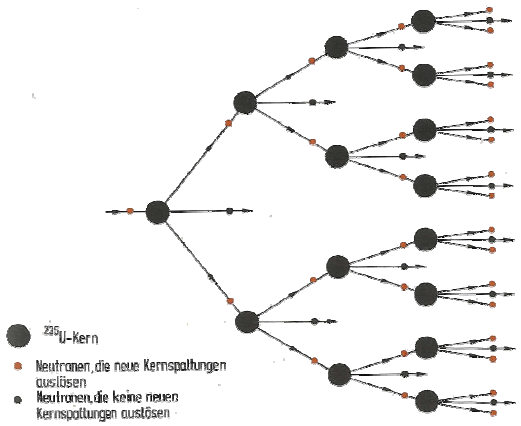
$$^{235}U + n \rightarrow {}^{236}U^{*} \rightarrow X + Y + 1\text{-}3\,n + \text{ca. } 200\ \text{MeV}$$

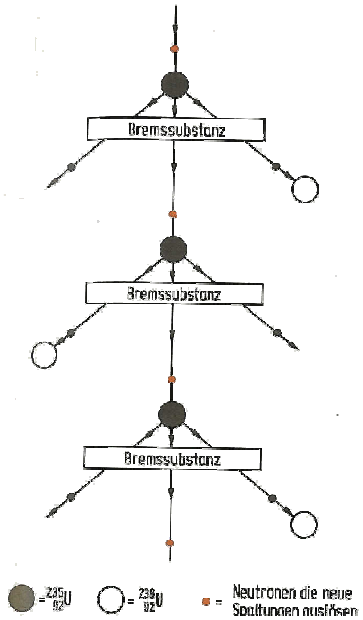
$$^{236}U^{*} \rightarrow {}^{92}Kr + {}^{142}Ba + 2\,n$$

Durch die Umwandlung in stabilere Kerne wird Energie frei (ca. 0.8 MeV pro Nukleon).

Regen die freiwerdenden Neutronen weitere Kernzerfälle an, so kommt es zur *Kettenreaktion.*

Bei einer unkontrollierten Kettenreaktion steigt die Anzahl der Kernzerfälle lawinenartig an und es kommt zur unkontrollierten Abgabe der freiwerdenden Energie (Atombombe).





Bei einer kontrollierten Kettenreaktion (im Reaktor) ist es erforderlich den Neutronenfluss durch Bremssubstanzen (z.B.: Graphit; wandelt schnelle Neutronen durch elastische Stöße in langsame um) oder Neutronenabsorber (z.B. Cadmium) zu steuern.

Mit schnellen Neutronen wird sonst gemäß:

$^{238}U + n \rightarrow {}^{239}Pu$ in Plutonium umgewandelt.

1 kg ^{235}U entspricht dem Heizwert von $2.5 \cdot 10^6$ kg Steinkohle.

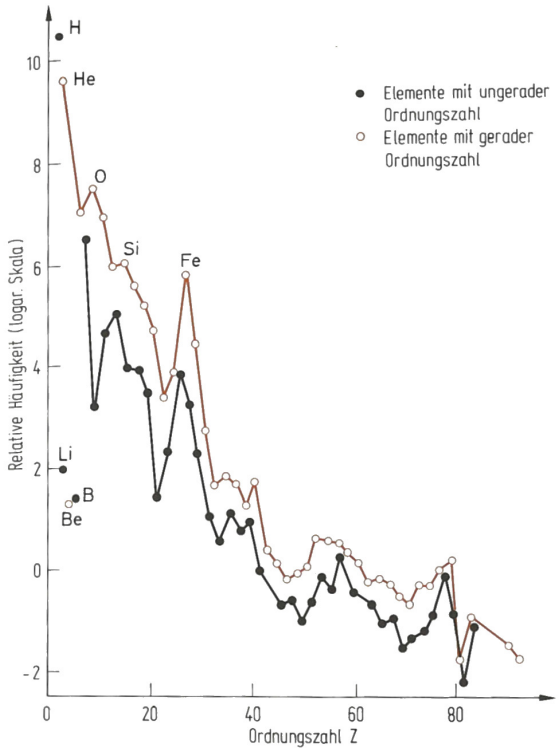
Bei der *Fusion* von leichten Nukliden zu stabileren Kernen wird ebenfalls Energie frei.

$$^{2}H + {}^{3}H \rightarrow {}^{4}He + n$$

Die Kernverschmelzung benötigt jedoch Temperaturen um 10^7–10^8 K welche in kontrollierter Weise technisch nicht erzeugt werden können.

Anwendung als thermonukleare Sprengkörper (Wasserstoffbombe).

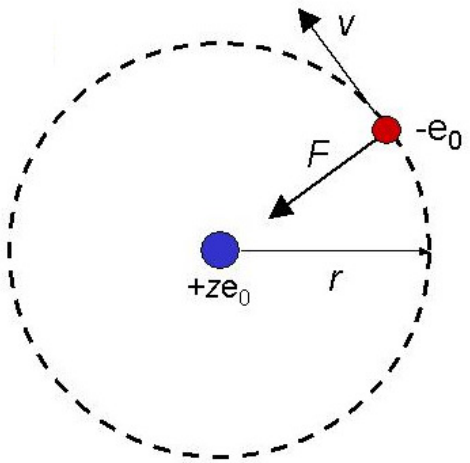
Elementhäufigkeit und Entstehung



Die Zusammensetzung der Materie im Universum wird durch ein absolutes Übergewicht an Wasserstoff dominiert. Schwerere Elemente entstehen unter extremen Bedingungen im Inneren von Sternen. Zuerst wird Wasserstoff zu Helium umgewandelt. Danach wird unter noch extremeren Temperaturen Helium zu höheren Kernen verschmolzen.
Nach dem Erreichen der stabilsten Kerne werden die höheren Elemente durch Anlagerung von Neutronen und nachfolgenden β-Zerfall gebildet.

Bohrsches Atommodell

1913: Nils Bohr entwickelt das *Bohrsche Atommodell* bei dem sich das Elektron (ähnlich wie in einem Planetensystem) auf einer Kreisbahn um den Atomkern bewegt.
Die dabei involvierten Kräfte sind das *Coulombsche Gesetz* nach dem sich entgegengesetzte elektrische Ladungen elektrostatisch anziehen und die aus der Kreisbewegung resultierende Zentrifugalkraft. Für eine stabile Umlaufbahn müssen sich diese Kräfte ausgleichen.

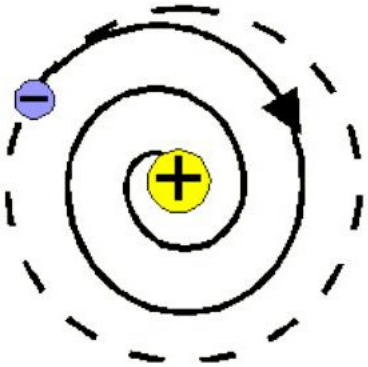


$$F_{el} = \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}}_{\text{Coulomb-kraft}} = \underbrace{\frac{m_e v^2}{r}}_{\text{Zentrifugal-kraft}}$$

ε_0 = *Elektrische Feldkonstante*

$$E = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Die *Energie des Elektrons* hängt nach dieser Vorstellung nur vom Bahnradius ab. Erlaubt wären alle Werte für r von 0 bis ∞. Dies steht im Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik, wonach ein geladener Körper auf einer Kreisbahn Energie abstrahlen müsste. Aufgrund des Verlusts an kinetischer Energie müsste der Bahnradius immer kleiner werden.



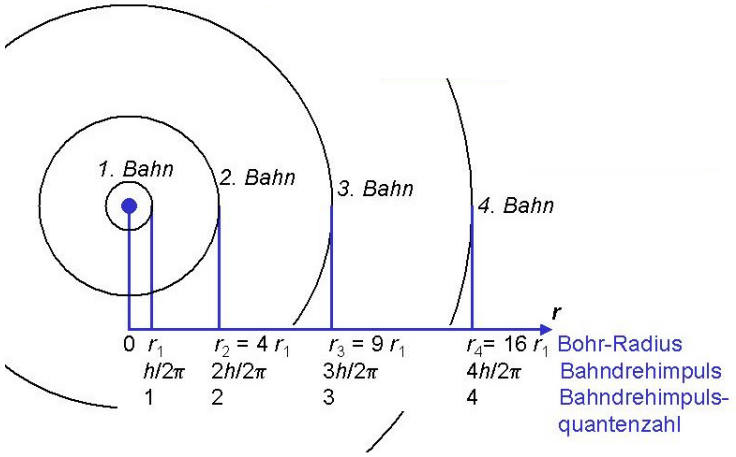
Um dieses Dilemma zu vermeiden postulierte Bohr für das Elektron nur Bahnen bei denen der Bahndrehimpuls des Elektrons ein Vielfaches der Grundeinheit: h/2π darstellt

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad \text{mit n = 1,2,3,.....}$$

Plancksches Wirkungsquantum
$h = 6.6626 \,.\, 10^{-34}\ kgm^2s^{-1}$ (=Js)

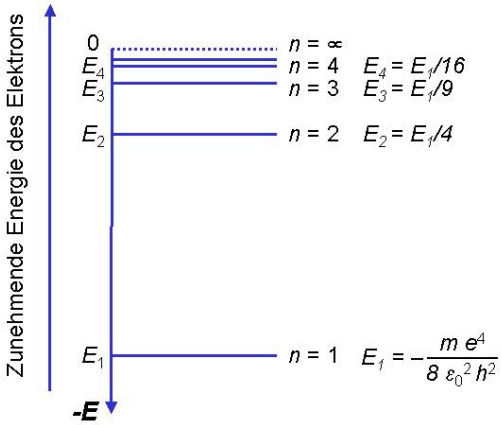
Damit ergeben sich die Radien der *erlaubten Elektronenbahnen* aus folgender Beziehung:

$$r = \frac{h^2 e\varepsilon_0}{\pi m e^2}\cdot n^2 \qquad \text{bzw.} \qquad r = n^2 \,.\, 0.53 \,.\, 10^{-10}\ m$$

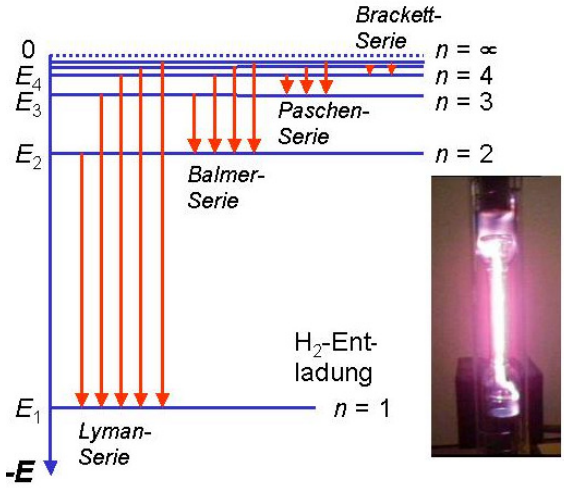


Die *erlaubten Energiewerte* ergeben sich aus: $E = -\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \dfrac{1}{n^2}$

Die *Energieniveaus im Wasserstoffatom* stellen sich deshalb wie folgt dar.

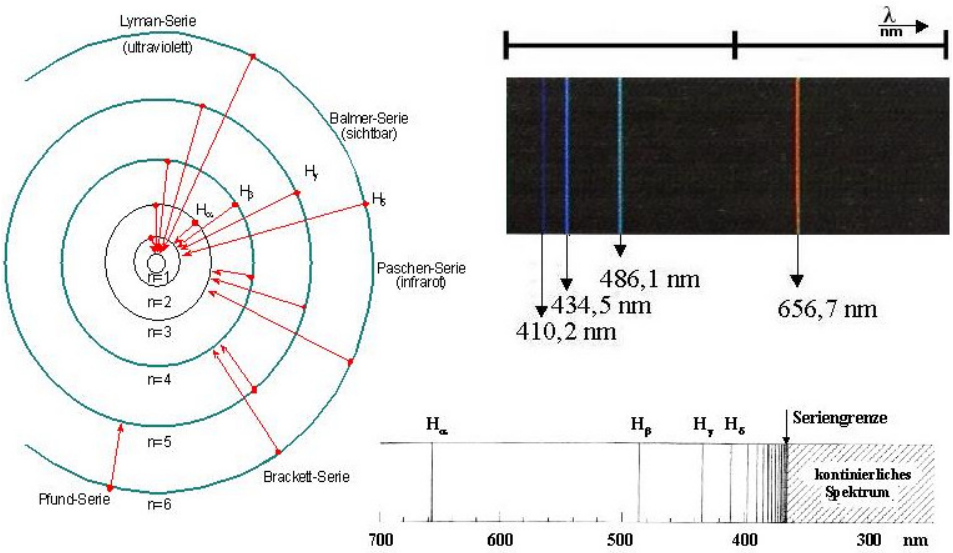


Elektromagnetisches Spektrum des Wasserstoffs



Erhitzt man Wasserstoffatome so senden sie elektromagnetische Wellen aus. Die emittierte Strahlung ist nicht kontinuierlich sondern besteht aus Linien. Es lassen sich dabei mehrere Serien mit analoger Linienfolge beobachten. Die Wellenzahlen der aller Linien gehorchen der folgenden Beziehung: $\dfrac{1}{\lambda} = R_\infty \cdot \left(\dfrac{1}{n^2} - \dfrac{1}{m^2}\right)$

$R_\infty = Rydbergkonstante = 109678\ \mathrm{cm}^{-1}$



Der stabilste Zustand eines Atoms *(Grundzustand)* ist der Zustand niedrigster Energie. Dabei befindet sich das Elektron eines Wasserstoffatoms dann im energieärmsten Zustand wenn die Quantenzahl n=1 beträgt. Zustände mit n>1 sind weniger energiearm und werden als *angeregte Zustände* bezeichnet. Wenn dem Atom die erforderliche Energie zugeführt wird kann das Elektron vom Grundzustand mit n=1 auf einen Zustand mit n>1 angeregt werden. Umgekehrt kann beim Sprung eines Elektrons von einem angeregten Zustand in den Grundzustand Energie in Form von Licht abgegeben werden.

1900 Max Planck: Strahlung kann nicht in beliebigen Energiebeträgen sondern nur als Vielfaches einer kleinsten Energiemenge abgegeben werden:

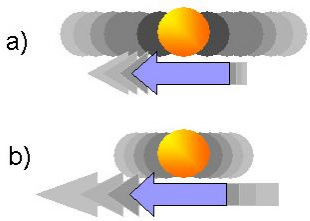
$$E = h.\nu \qquad \textit{(Planck-Einstein Beziehung)}$$

Obwohl das Bohrsche Modell die Deutung der Spektren des Wasserstoffatoms ermöglichte, versagte es bei Mehrelektronensystemen.

Quantenmechanik und Atomorbitale

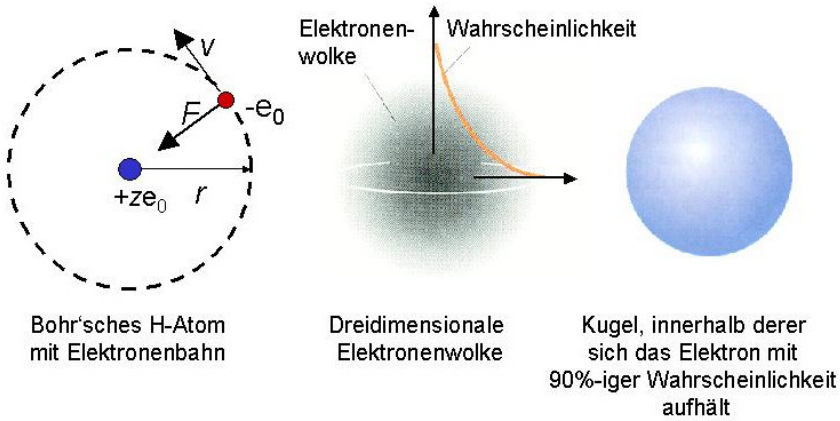
1927: Werner Heisenberg: Die *Unschärferelation* besagt, dass es nicht möglich ist den Impuls und den Ort eines Teilchens (Elektrons) genau zu bestimmen. Das Produkt der Unbestimmtheit des Ortes ΔX und der Unbestimmtheit des Impulses Δ(mv) entspricht dem Planckschen Wirkungsquantum

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \approx h$$



a) Wenn die Position eines Partikels unscharf ist, kann der Impuls relativ genau bestimmt werden
b) Ist die Position eines Partikel relativ genau bekannt, ist sein Impuls unscharf.

Die Unschärfebeziehung zeigt uns, dass die Vorstellung eines lokalisierten Elektrons durch eine Darstellung, die nur zur *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* des Elektrons Aussagen macht, ersetzt werden muss.



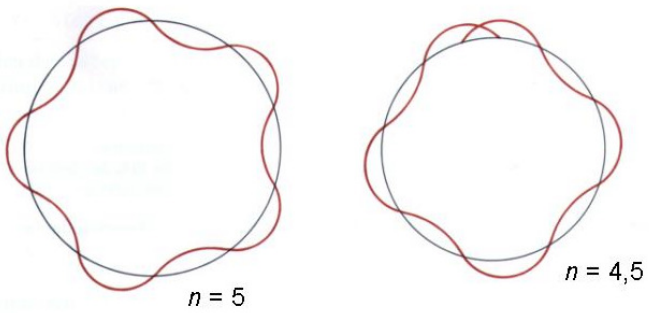
1924: *Luis de Brogli* postuliert, dass bewegte Teilchen Welleneigenschaften besitzen.
Zwischen dem Impuls des Teilchens und er Wellenlänge besteht die Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Diese Welleneigenschaften werden durch Beugungsexperimente an Elektronenstrahlen bestätigt.

Bei einem gegebenen Radius ergeben sich dann die Quantenzahlen zwanglos, da der Umfang der des Kreises ein Vielfaches der Wellenlänge betragen muss. Sonst kommt es zu Auslöschung.

Es gilt $n\lambda = 2\pi r$ und weiter $\frac{nh}{2\pi} = mvr$



Für den dreidimensionalen Fall ergibt sich die Wellennatur des Elektrons im Wasserstoffatom als Lösung der *Schrödingergleichung.*

H: Hamilton Operator
E: Energie
ψ: Wellenfunktion

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Aus der Schrödingergleichung ergeben sich eine begrenzte Reihe erlaubter Schwingungszustände die durch drei Quantenzahlen charakterisiert sind. Eine vierte Quantenzahl wird benötigt um die spezielle Eigenschaft des Elektronenspins zu berücksichtigen.

Hauptquantenzahl	n	**Orbital-quantenzahlen**
Nebenquantenzahl (Bahndrehimpulsqz.)	l	
Magnetische Quantenzahl	m_l	
Spinquantenzahl	m_s	

Die *Hauptquantenzahl n* kann ganzzahlige Werte von 1,2,3 ... annehmen. Im Wasserstoffatom bestimmt sie die Energieniveaus des Elektrons. Diese werden als *Schalen* bezeichnet und mit Großbuchstaben beginnend bei K(ern) als L, M, N,.... benannt.

n	Schale	Energie	Zustand
1	K	E_1	Grundzustand
2	L	$\frac{1}{4} E_1$	angeregte Zustände
3	M	$\frac{1}{9} E_1$	
4	N	$\frac{1}{16} E_1$	
5	O	$\frac{1}{25} E_1$	
6	P	$\frac{1}{36} E_1$	

$$E = -\frac{m\, e^4}{8\, \varepsilon_0^2\, h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Die *Nebenquantenzahl l* ist mit n durch die Beziehung: **l ≤ n-1** verknüpft. Die möglichen Werte für l sind deshalb: 0, 1, 2, 3....N-1. Die zugeordneten Quantenzustände werden als s, p, d und f-Zustände bezeichnet.
Die K-Schale besteht nur aus einem s-Zustand, die L-Schale aus s- und p-Zuständen und die M-Schale aus s-, p-, und d-Zuständen. l legt die Größe des Bahndrehimpulses L fest.

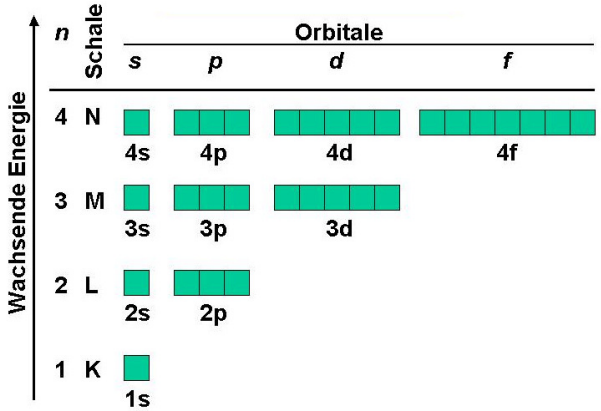
Schale	K	L	M	N
n	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Bezeichng.	s	s p	s p d	s p d f

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Die *Magnetquantenzahl* m_l kann Werte von –l bis +l annehmen. Sie gibt an wie viele s, p, d, f-Zustände existieren.

l	m_l	*Anz. d. Zustände* 2*l*+1
0	0	1 × s
1	–1 0 +1	3 × p
2	–2 –1 0 +1 +2	5 × d
3	–3 –2 –1 0 +1 +2 +3	7 × f

Die durch die Quantenzahlen definierten, erlaubten Schwingungszustände werden als *Atomorbitale* bezeichnet.

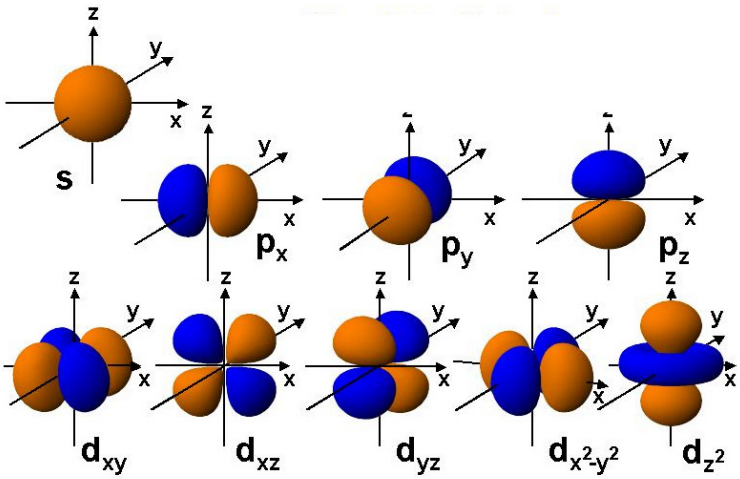


Die Atomorbitale unterscheiden sich bezüglich ihrer Größe Gestalt und räumlicher Orientierung.

Die Hauptquantenzahl n bestimmt die *Größe des Orbitals*

Die Nebenquantenzahl l bestimmt die *Gestalt des Orbitals*

Die Magnetquantenzahl m_l bestimmt die *Orientierung des Orbitals im Raum*

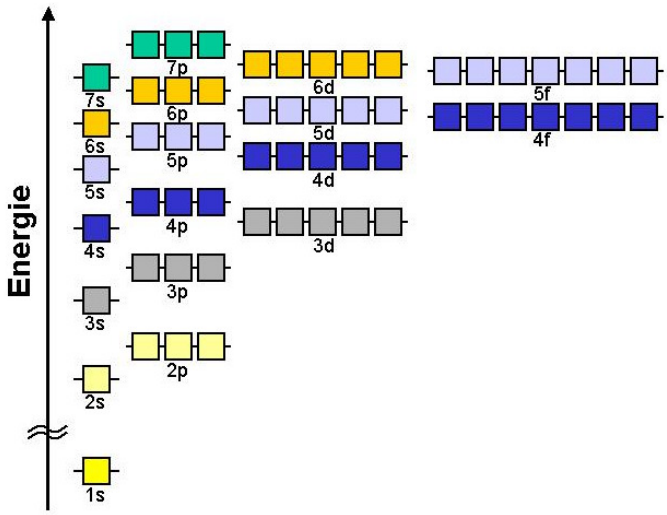


Elektronen besitzen die Eigenschaft einer *Eigendrehung (Spin).* Es gibt zwei Möglichkeiten dieser Eigendrehung, die durch die *Spinquantenzahl* m_s und entsprechende Werte von +½ bzw. -½ beschrieben werden.

Aus den Kombinationen der vier Quantenzahlen erhält man die *Quantenzustände des Wasserstoffatoms* (s. o.)

Im Wasserstoffatom kommt es zu einer *Entartung* der Energieniveaus der Orbitale einer Schale. D.h. alle Orbitale einer Schale sind von gleicher Energie. (s.o.)

Für Systeme die größer sind als das Wasserstoffatom ist die Schrödingergleichung nicht exakt lösbar (3-Körperproblem). Näherungsweise Lösung zeigt jedoch, dass Atome mit mehreren Elektronen *wasserstoffähnliche Atomorbitale* besitzen. D.h. die Anzahl, die Gestalt und die Orientierung dieser Orbitale sind gleich.
Unterschiede gibt es in der Energie der Orbitale einer Schale. Die Entartung ist aufgehoben. Es kommt zur Ausbildung von *Unterschalen.*

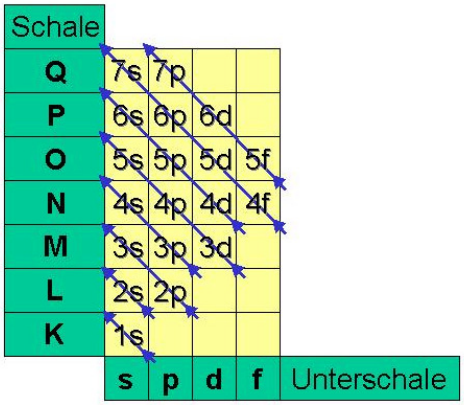


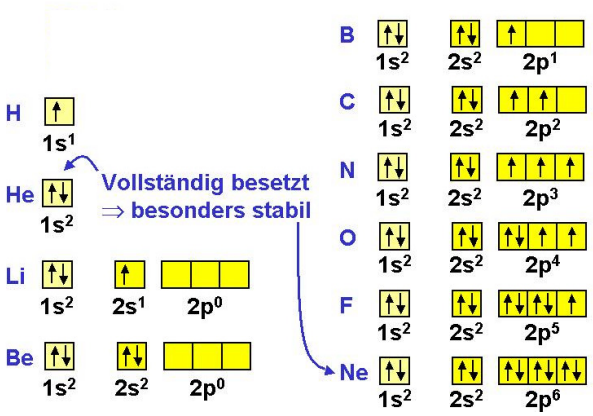
Bei Mehrelektronensystemen müssen die Atomorbitale mit Elektronen besetzt werden. Eine Reihe von Regeln bestimmt die Vorgangsweise beim Verteilen der Elektronen auf die möglichen Zustände (*Aufbauprinzip*).

Pauliprinzip: Ein Atom darf keine Elektronen enthalten, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. D.h. jedes Orbital darf mit maximal zwei Elektronen besetzt werden.

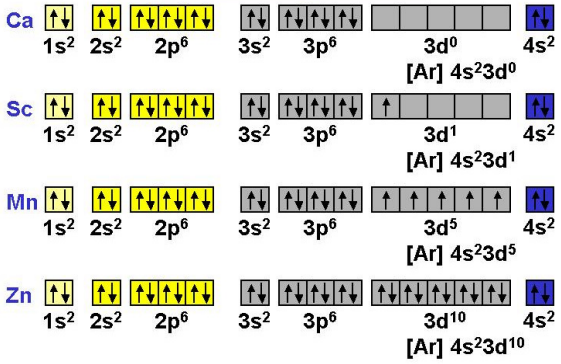
Hundsche Regel: Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, dass die Anzahl von Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal ist.

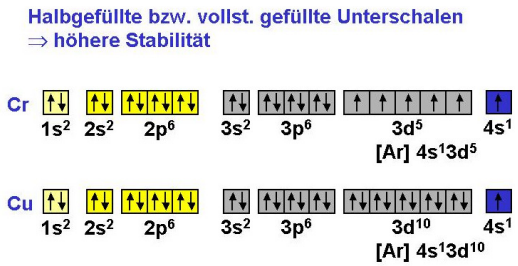
Im Grundzustand eines Atoms werden die Elektronen in die Orbitale in der Reihenfolge wachsender Energie gefüllt.





Aufbauprinzip





Elektronenkonfiguration: Die Besetzung einer bestimmten Anzahl von Orbitalen mit Elektronen nennt man die Elektronenkonfiguration. Diese kann entweder durch ein Kästchenschema oder kürzer durch das Anschreiben der Orbitale mit hochgestellten Zahlen welche die Anzahl der sich in den Orbitalen befindlichen Elektronen angeben.

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Wenn die s und p-Orbitale einer Schale (bzw. die 1s Schale) vollständig gefüllt sind spricht man von *Edelgaskonfiguration.* Diese Konfiguration ist besonders stabil und es kann angenommen werden, dass die Elektronen, die zum Erreichen der Edelgaskonfiguration benötigt werden, nicht mehr an chemischen Reaktionen oder Bindungen teilnehmen.
Deshalb wird zur Darstellung der Elektronenkonfiguration, die letzte vollständige Edelgaskonfiguration in Form ihres Elementsymbols vorangestellt.

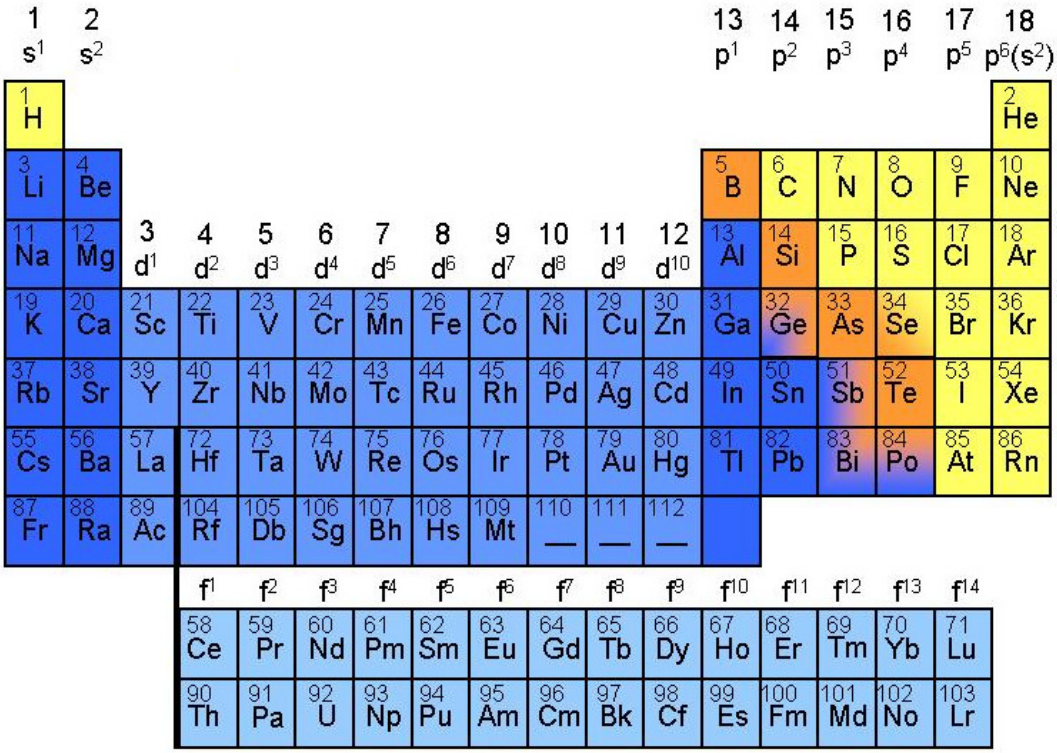
F: $[He]2s^2 2p^5$, Al: $[Ne]2s^2 3p^1$, Ti: $[Ar]4s^2 3d^2$

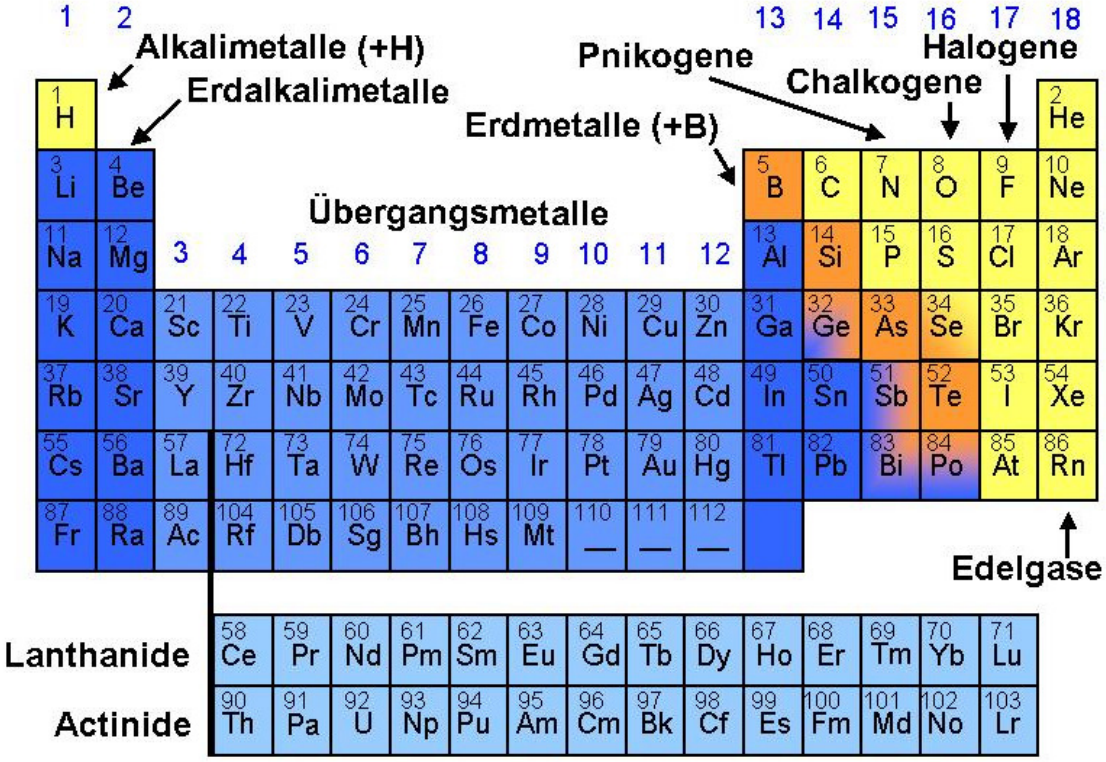
Periodensystem der Elemente (PSE)

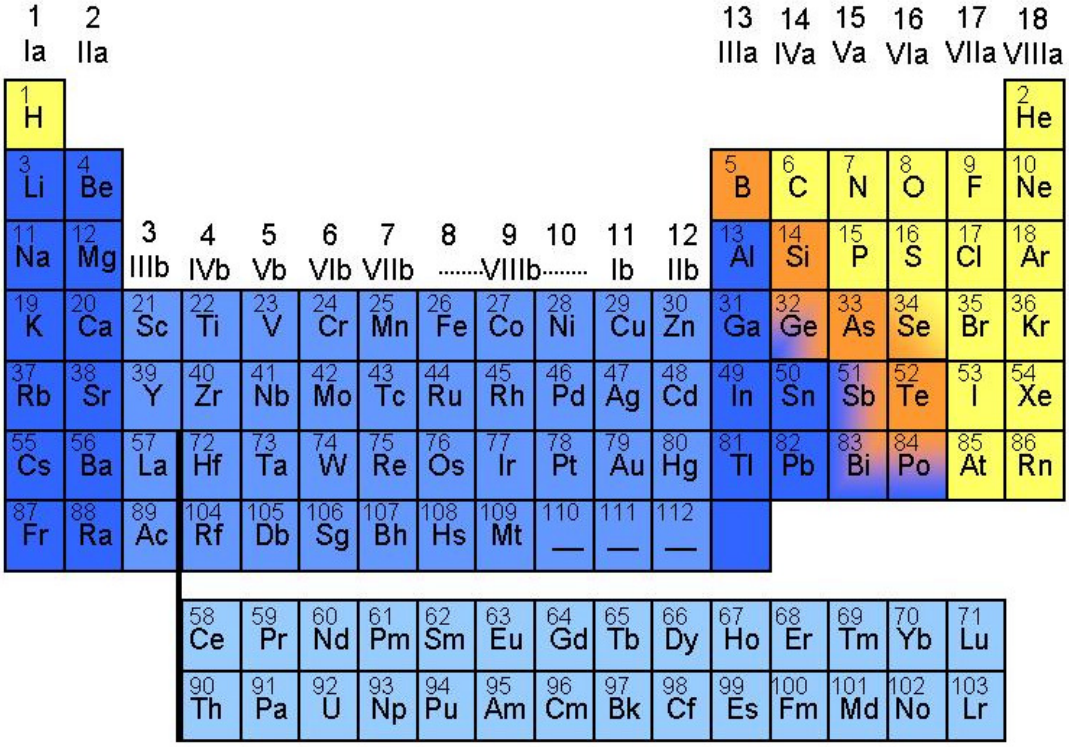
			Ti 50	Zr 90	? 180
			V 51	Nb 94	Ta 182
			Cr 52	Mo 96	W 186
			Mn 55	Rh 104	Pt 197
			Fe 56	Ru 104	Ir 198
			Ni 59	Pd 107	Os 199
H 1			Cu 63	Ag 108	Hg 200
	Be 9.4	Mg 24	Zn 65	Cd 112	
	B 11	Al 27	? 68	Ur 116	Au 197
	C 12	Si 28	? 70	Sn 118	
	N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
	O 16	S 32	Se 79	Te 128	
	F 19	Cl 35	Br 80	J 127	
Li 7	Na 23	K 39	Rb 85	Cs 133	Tl 204
		Ca 40	Sr 87	Ba 137	Pb 207
		? 45	Ce 92		
		?Er 56	La 94		
		?Yt 60	Di 95		
		?In 76	Th 118		

Durch sukzessives Erweitern der Atomkerne mit Protonen (und Neutronen) und der Hüllen mit Elektronen erhält man die Abfolge, welche die Summe der Elemente ausmacht.
Beim fortschreitenden Auffüllen der Orbitale mit Elektronen kommt es periodisch zu gleichen Elektronenanordnungen in der jeweils äußersten Schale.
Atome mit analogen Elektronenkonfigurationen haben ähnliche Eigenschaften und können deshalb zu Gruppen zusammengefasst werden.

1869: Dimitri Mendelejew und Lothar Meyer
stellen auf der Basis der ca. 60 bekannten Elemente das Modell des Periodensystems der Elemente vor:
Dabei werden Elemente mit ähnlichen Eigenschaften nach steigenden Massen geordnet.




1 2
13 14 15 16 17 18
Alkalimetalle (+H)
Erdalkalimetalle
Pnikogene
Chalkogene
Halogene
Erdmetalle (+B)
Übergangsmetalle
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
Edelgase
Lanthanide
Actinide


1 Ia
2 IIa
13 IIIa
14 IVa
15 Va
16 VIa
17 VIIa
18 VIIIa
3 IIIb
4 IVb
5 Vb
6 VIb
7 VIIb
8 .....VIIIb.....
9
10
11 Ib
12 IIb

Im Periodensystem untereinander stehende Elemente werden *Gruppen* genannt. In einer Gruppe befinden sich jeweils Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften.

Die Gruppen Ia bis VIIIa (bzw. 1,2 und 13-18) werden *Hauptgruppen* genannt. Die Elektronenkonfiguration der Hauptgruppen Ia bis VIIIa ändert sich von s^1 auf s^2p^6. Ihre d- und f-Orbitale sind entweder leer oder vollständig besetzt.

Die für das chemische Verhalten verantwortlichen Elektronen, der äußersten Schale bezeichnet man als *Valenzelektronen.*

Die Gruppennummer der Hauptgruppen gibt die Anzahl der Valenzelektronen wieder.

Die Gruppen Ib bis VIIIb (bzw. 3 bis 12) werden *Nebengruppen* genannt. Bei ihnen werden die d-Unterschalen aufgefüllt. Die Nebengruppenelemente haben die Konfigurationen s^2d^1 bis s^2d^{10}. Die Nebengruppenelemente werden vielfach auch als Übergangselemente (engl.: transition elements) bezeichnet.

Durch das Auftreten der f-Orbitale kommt es beim Auffüllen der 4f Orbitale zu einer weiteren Gruppe von Übergangselementen die man als die *Lanthanoiden* oder *Seltenen Erdelemente* bezeichnet. Obwohl die f-Orbitale bei den Lanthanoiden sukzessive aufgefüllt werden verhalten sie sich als ob sie $4f^x5d^16s^2$-Konfiguration besäßen und nur die 6s- und 5 d-Orbitale für das chemische Verhalten ausschlaggebend wären. Die einzelnen 4f-Elemente sind sich daher chemisch sehr ähnlich.
Beim Auffüllen der 5f-Orbitale kommt es zur Bildung der den Lanthanoiden ähnlichen Gruppe der *Actinoiden*, welche alle radioaktiv und zum größten Teil nur künstlich herstellbar sind.

Die im PSE nebeneinander stehenden Elemente bilden die *Perioden.* innerhalb einer Periode ändern sich die Eigenschaften der Elemente von stark metallischem Charakter ganz links zu ausgeprägt *nichtmetallischem Verhalten* ganz rechts.

Innerhalb der Gruppen wächst der *metallische Charakter* mit steigender Ordnungszahl.

Die typischsten Metalle stehen im PSE deshalb links unten und die typischsten Nichtmetalle rechts oben.

Durch den hohen Ordnungsgrad im PSE war (und ist) es möglich Voraussagen über die Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente zu machen.

Edelgase:

He: $1s^2$	Ne: $[He]2s^22p^6$	Ar: $[Ne]3s^23p^6$
Kr: $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	Xe: $[Kr]4d^{10}3s^23p^6$	Ra: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$

Durch die abgeschlossenen äußeren Elektronenschalen (Edelgaskonfiguration) sind die Edelgase (engl.: inert gases) sehr reaktionsträge Elemente.

Alkalimetalle:

Li: [He]$2s^1$ *Na:* [Ne]$3s^1$ *K:* [Ar]$4s^1$
Rb: [Kr]$5s^1$ *Cs:* [Xe]$6s^1$

Den Alkalimetallen ist die Elektronenkonfiguration s^1 gemeinsam. Dieses Elektron wird sehr leicht abgegeben. Dabei bilden sich Ionen mit Edelgaskonfiguration. Die Alkalimetalle sind sehr reaktionsfähige weiche Leichtmetalle mit niederem Schmelzpunkt.

Halogene

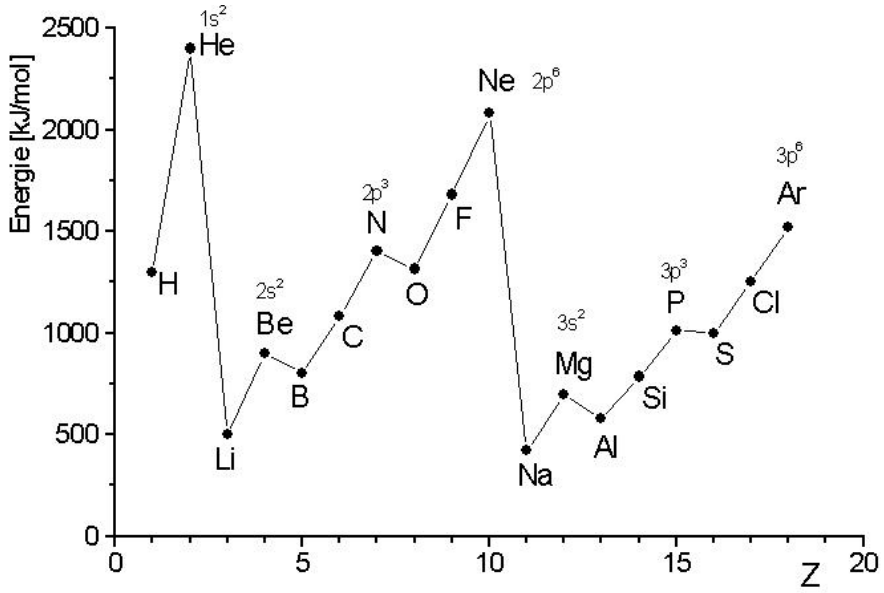
F: [He]$2s^2 2p^5$ Cl: [Ne]$3s^2 3p^5$ Br: [Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^5$
I: [Kr]$4d^{10} 3s^2 3p^5$

Den Halogenen (Salzbildnern) gemeinsam ist die Elektronenkonfiguration s^2p^5. Sie sind eine Gruppe von sehr reaktionsfähigen typischen Nichtmetallen. Mit Metallen bilden sie Salze, wobei sie ein Elektron aufnehmen und dabei Edelgaskonfiguration erhalten.

Da die meisten Eigenschaften eines Elements von seinen äußeren Elektronen abhängen, ändern sich auch diese Eigenschaften mit steigender Ordnungszahl periodisch.

Als *Ionisierungsenergie (I)* bezeichnet man die Mindestenergie, die erforderlich ist um ein Elektron aus dem Atom zu entfernen. Aus dem Atom entsteht bei diesem Vorgang ein einfach positiv geladenes *Ion* (*Kation*). Damit stellt die Ionisierungsenergie ein Maß für die Festigkeit mit der ein Elektron an ein Atom gebunden ist dar.

$$X + I \rightarrow X^+ + e^-$$



Innerhalb einer Periode nimmt I stark zu um bei den Edelgasen ein Maximum zu erreichen. Die Alkalimetalle weisen dagegen immer die Minima in der Serie auf und trennen sich demnach am leichtesten von ihren äußeren Elektronen.

Der unregelmäßige Anstieg von I innerhalb einer Periode spiegelt die besondere Stabilität gänzlich oder halb gefüllter Unterschalen wieder.

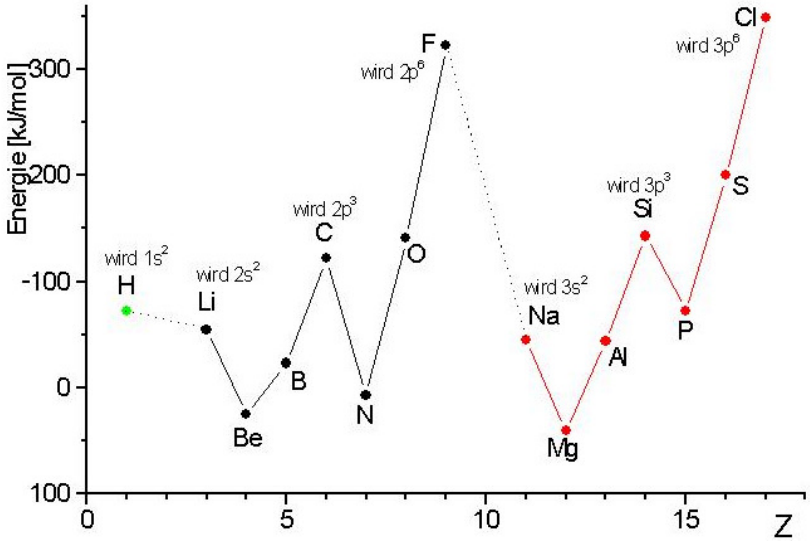
Innerhalb einer Gruppe nimmt I ab, da in jeder hinzukommenden Schale die äußeren Elektronen schwächer an den Kern gebunden sind.

Bei Atomen mit mehreren Elektronen sind auch weitere Ionisierungen möglich, man unterscheidet deshalb 1., 2., usw. Ionisierungsenergie.

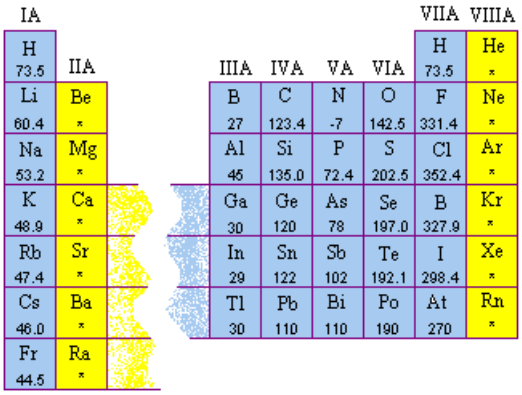
Nr.	Sym-bol	Ionisierungsenergie in eV*														
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10	11.	12.	13.	14.	15.
		abgespaltenes Elektron														
1	H	13.6														
2	He	24.6	54.4													
3	Li	5.4	75.6	122.5												
4	Be	9.3	18.2	153.9	217.7											
5	B	8.3	25.2	37.9	259.4	340.2										
6	C	11.3	24.4	47.9	64.5	392.1	490.0									
7	N	14.5	29.6	47.5	77.5	97.9	552.1	667.0								
8	O	13.6	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1	739.3	871.4							
9	F	17.4	35.0	62.7	87.1	114.2	157.2	185.2	953.7	1103.1						
10	Ne	21.6	41.0	63.5	97.1	126.2	157.9	207.3	239.0	1195.8	1362.2					
11	Na	5.1	47.3	71.6	98.9	138.4	172.2	208.5	264.2	299.9	1465.1	1648.7				
12	Mg	7.6	15.0	80.1	109.2	141.3	186.5	224.9	265.9	328.0	367.5	1761.8	1962.6			
13	Al	6.0	18.8	28.4	120.0	153.7	190.5	241.4	284.6	330.2	398.6	442.1	2085.9	2304.0		
14	Si	8.1	16.3	33.5	45.1	166.7	205.0	246.5	303.2	351.1	404.4	476.1	523.5	2437.7	2673.1	
15	P	10.5	19.7	30.2	51.4	65.0	220.4	263.2	309.4	371.7	424.5	479.6	560.4	611.9	2816.9	3069.8
16	S	10.4	23.4	35.0	47.3	72.5	88.0	281.0	328.8	379.1	447.1	504.8	564.6	651.6	707.1	3223.8
17	Cl	13.0	23.8	39.9	53.5	67.8	97.0	114.2	348.3	400.1	455.6	529.3	592.0	656.7	749.7	809.4
18	Ar	15.8	27.6	40.9	59.8	75.0	91.3	124.0	143.5	422.4	478.7	539.0	618.2	686.0	755.7	854.8
19	K	4.3	31.8	45.7	60.9	83.0	100.0	117.6	155.0	176.0	503.4	564.1	629.1	714.0	787.1	861.8
20	Ca	6.1	11.9	50.9	67.0	84.4	108.8	127.7	147.2	188.5	211.3	591.3	656.4	726.0	816.6	895.1

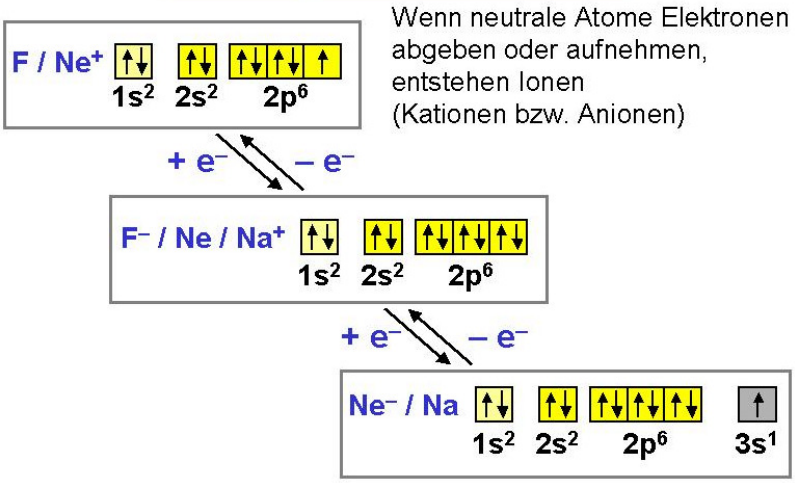
Als *Elektronenaffinität (E_{ea})* bezeichnet man die Energie, die frei (negative E_{ea}-Werte) oder benötigt (positive E_{ea}-Werte) wird, wenn ein Elektron an ein Atom unter Bildung eines negativ geladenen Ions (*Anion*) angelagert wird.
Häufig findet man Tabellen, die bezüglich der Vorzeichenkonvention anders geartet sind.

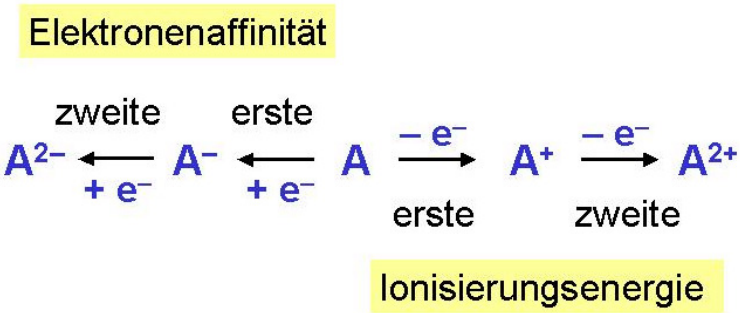
$$Y + e^- \rightarrow Y^- + E_{ea}$$



Die Tendenz ein Elektron aufzunehmen ist bei den Halogenen am größten, da bei ihnen durch Aufnahme eines Elektrons Edelgaskonfiguration erreicht wird. Die Stabilität gefüllter bzw. halbgefüllter Schale kommt auch bei den E_{ea}-Werten zu Ausdruck und ist für die hohen Werte in der 4. und 7. Hauptgruppe verantwortlich.

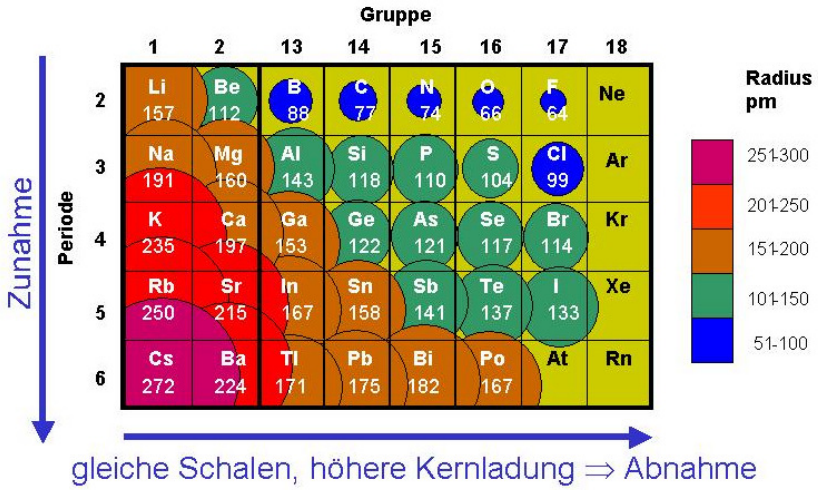




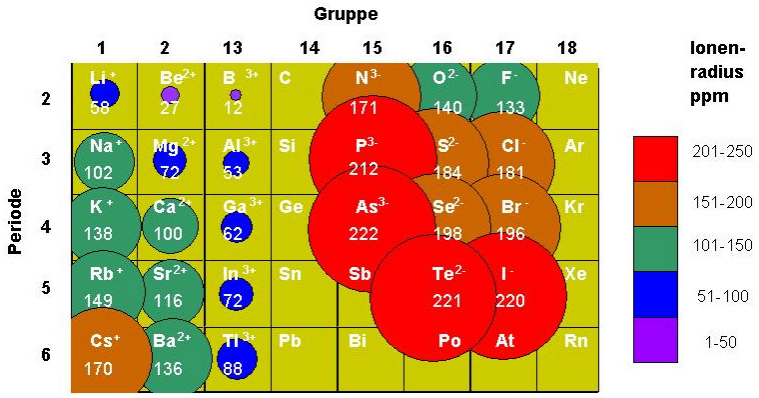


Die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten spiegeln sich auch in den *Atom-* und *Ionenradien* wieder. Die stärkere Bindung an den Atomkern resultiert in kleineren Ionenradien.

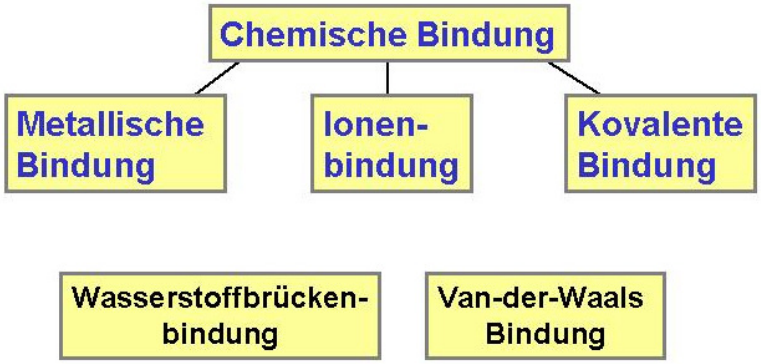
Atomradien der Hauptgruppenelemente



Ionenradien der Hauptgruppenelemente



CHEMISCHE BINDUNG

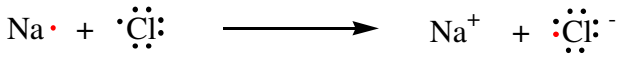


Ionenbindung (heteropolare Bindung)

Ionenbindungen ***entstehen durch die Verbindung von ausgeprägt metallischen Elementen (z.B. Alkalimetalle) mit Elementen mit ausgeprägt nichtmetallischem Charakter (z.B. Halogene).***

Ein typisches Beispiel für eine Substanz mit Ionenbindung stellt Natriumchlorid NaCl dar.

Bei der Reaktion von Natrium mit Chlor geben die Na-Atome die $3s^1$ Elektronen ab, welche von den Chloratomen aufgenommen werden. Die Natriumionen erhalten damit die Elektronenkonfiguration von Neon und die Chloridionen jene von Argon.



Die veränderte Elektronenkonfiguration ändert des chemische Verhalten der Atome dramatisch. Während sowohl elementares Natrium, wie auch Chlor extrem reaktive Substanzen darstellen, sind die entsprechenden Ionen mit abgeschlossener Edelgaskonfiguration sehr reaktionsträge.

Kationen und Anionen ziehen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung elektrostatisch an. Diese Anziehung wird durch das *Coulombsche Gesetz* beschrieben.

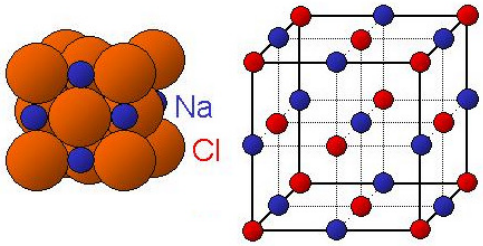
$$F = -\frac{z_K e z_A e}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

z_K bzw. z_A stehen für die Ladungszahl des jeweiligen Ions.
e: Elementarladung
ε_0: Elektrische Feldkonstante
r: Abstand der Ionen

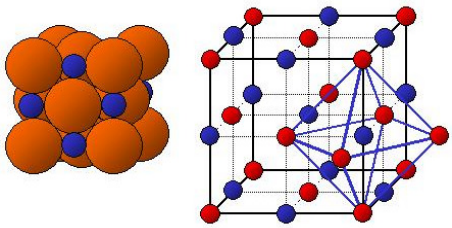
Die Anziehung ist proportional dem Produkt der Ladungen und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes zwischen den Ionen.

Da die elektrostatische Anziehung ungerichtet ist, wirkt sie in alle Raumrichtungen gleich. Daraus ergibt sich, dass der energetisch stabilste Vorgang der ist bei dem ein Anion von möglichst vielen Kationen umgeben ist und ein Kation von möglichst vielen Anionen.

Aus den Elementen Chlor und Natrium bildet sich deshalb nicht eine Verbindung, die aus Ionenpaaren vom Typ: Na^+Cl^- besteht sondern ein *Ionenkristall* in dem die Ionen eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung bilden.

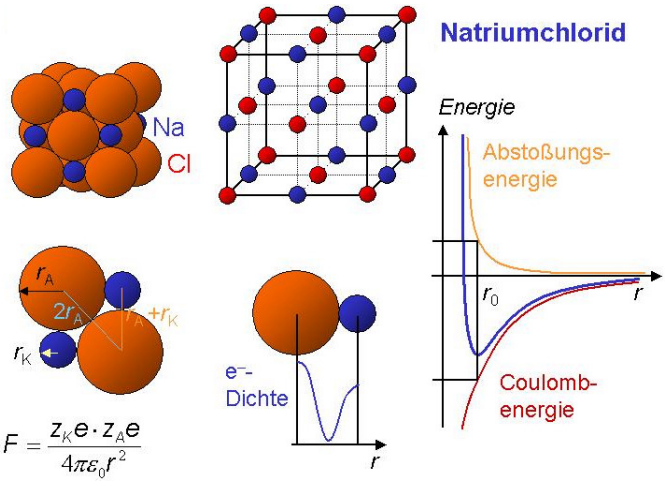


Im Natriumchloridkristall ist jedes Na^+-Ion von 6 Cl^--Ionen und jedes Cl^--Ion von 6 Na^+-Ionen oktaedrisch umgeben. Charakteristisch für die Symmetrie eines Ionenkristalls ist die *Koordinationszahl*, welche die Zahl der nächsten gleich weit entfernten Nachbarn eine Gitterbausteins angibt.



Kationen und Anion nähern sich im Kristall nur bis zu einer bestimmten Entfernung. Zwischen den Ionen bestehen auch Abstoßungskräfte, die durch die Annäherung der Elektronenhüllen zustande kommen. Die Annäherung entgegengesetzt geladener Ionen erfolgt also bis zu einem Gleichgewichtszustand bei dem die Coulombsche Kraft durch die Abstoßungskräfte kompensiert wird An diesem Punkt ist die Energie ein Minimum.

In erster Näherung verhalten sich die Ionen im Kristall wie starre Kugeln, die sich nicht durchdringen. Die *Elektronendichte* zwischen den Ionen sinkt also auf Null ab.

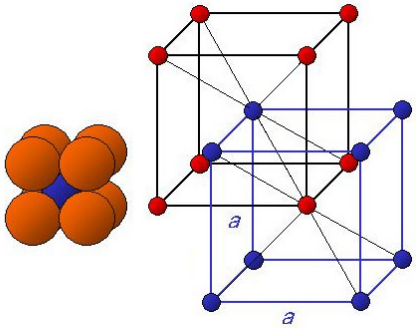


Ionenverbindungen bestehen nicht aus diskreten Molekülen sondern können gleichsam als Riesenmoleküle aufgefasst werden.

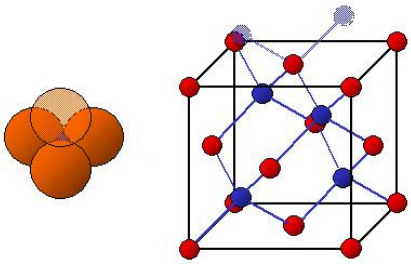
Da die Ionen im Festkörper nicht beweglich sind, sind Ionenverbindungen schlechte elektrische Leiter (*Ionenleiter)*. In Schmelzen oder Lösung, wo die Ionenbeweglichkeit hoch ist, leiten sie den elektrischen Strom allerdings sehr gut.

In Abhängigkeit vom Verhältnis der *Ionenradien* (*Ionenradienquotienten*) treten Verbindungen verschiedener Koordinationszahlen auf. Für Substanzen vom Typ: AB gibt es drei hauptsächlich vorkommende Gittertypen. *Cäsiumchlorid* (KZ =8), *Natriumchlorid* (KZ =6), *Zinkblende* (ZnS) (KZ =4).

Cäsiumchlorid



Zinkblende



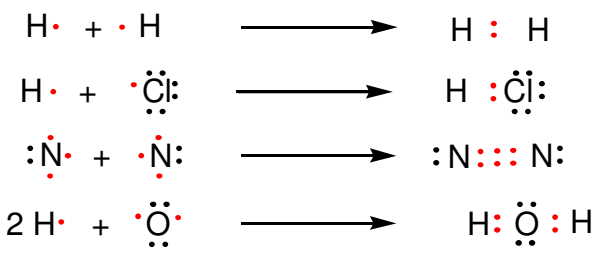
r_K/r_A	KZ_{Kation}	Koord.-geometrie	Strukturtyp AB	Strukturtyp AB_2
>0.732	8	kubisch	CsCl	CaF_2
>0.414	6	oktaedrisch	NaCl	TiO_2
>0.225	4	tetraedrisch	ZnS	SiO_2
>0.155	3	trigonal planar	BN	-

Kovalente Bindung (Homöopolare oder Atombindung)

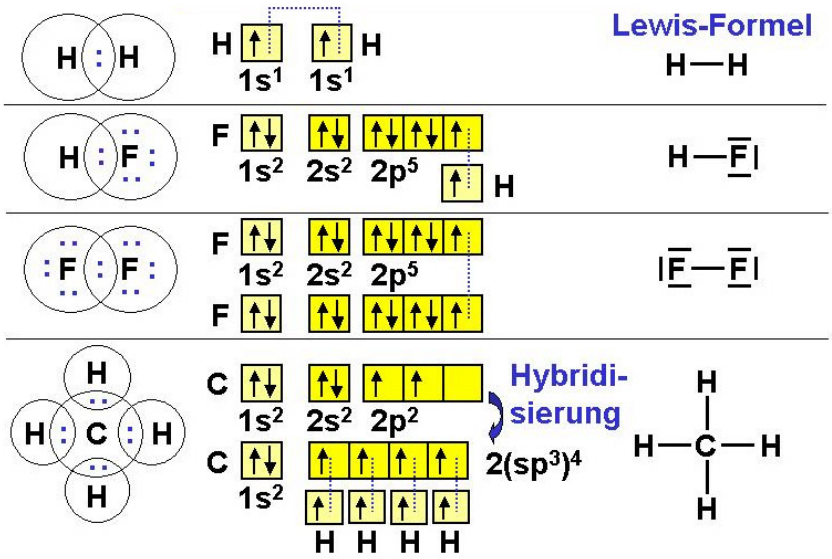
Während es zwischen Elementen mit ausgeprägt metallischem und ausgeprägt nichtmetallischem Charakter zur Ausbildung einer Ionenbindung kommt, bezeichnet man die Bindung zwischen nichtmetallischen Elementen als *kovalente, homöopolare oder Atombindung*.

Gilbert Lewis entwickelte die Vorstellung, dass bei der Atombindung die Bindung zwischen den Atomen durch Elektronenpaare erfolgt, die beiden Atomen angehören.
Er entwickelte einen Formalismus (*Lewis Formeln*), der Elektronen durch Punkte und Elektronenpaare durch Striche symbolisiert. *:*

Nicht an Bindungen beteiligte Elektronenpaare werden als *nichtbindende* oder *einsame Elektronenpaare* bezeichnet.

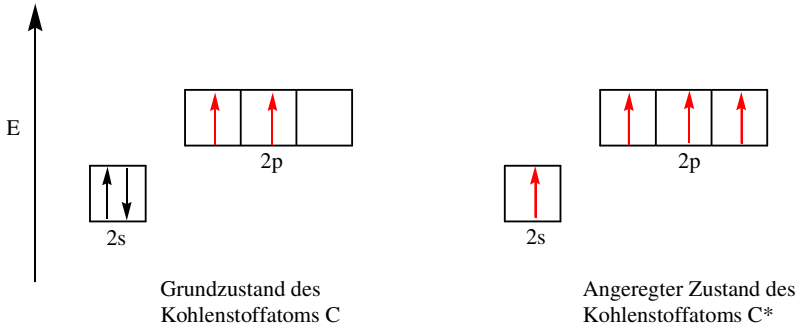


Bei den Lewis-Formeln werden nur Elektronen der äußersten Schale (*Valenzschale*) betrachtet. Im Gegensatz zur Ionenbindung, wo die Edelgaskonfiguration durch Elektronenaustausch erreicht wird, ergibt sich diese bei der kovalenten Bindung durch gemeinsame Elektronenpaare.
Die Anzahl der Atombindungen, die ein Atom auszubilden vermag, wird durch die Elektronenkonfiguration, bzw. die Anzahl der zum Erhalt einer Edelgaskonfiguration noch erforderlichen Elektronen bestimmt.

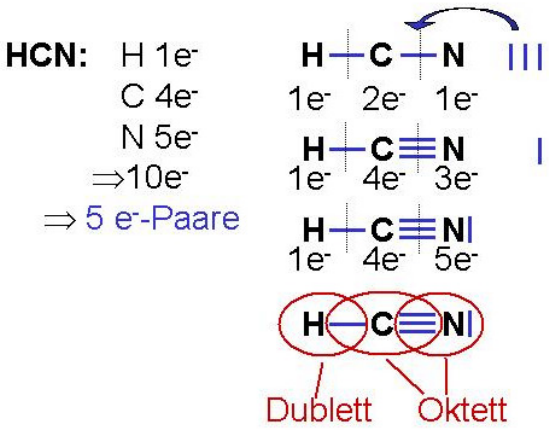


Durch Analyse der Elektronenkonfiguration kann man für die 5. - 7. Hauptgruppe aus der Anzahl der ungepaarten Elektronen auf die Anzahl der möglichen Atombindungen schließen. In der 4. Hauptgruppe würde man jedoch nur zwei Bindungen erwarten. Man findet jedoch CH_4 und SiH_4.

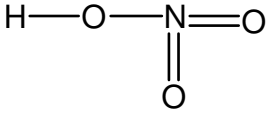
Um beim Kohlenstoff eine Elektronenkonfiguration mit vier ungepaarten Elektronen zu erhalten, ist es erforderlich ein Elektron, welches sich im Grundzustand im 2s-Orbital aufhält in ein leeres 2p-Orbital anzuregen. Für diesen Vorgang der Anregung oder *Promotion* ist eine bestimmte Energie aufzuwenden (406 kJ/mol).



Trotz der aufzuwendenden Promotionsenergie, wird durch die zusätzlich ermöglichten Bindungen soviel Energie gewonnen, dass die Bildung eines vierbindigen Kohlenstoffs begünstigt ist.



Elemente der 2. Periode können maximal 4 Atombindungen ausbilden, da nur 4 Orbitale (2s, 2p) zu Verfügung stehen. Bei der vollen Besetzung der verfügbaren Orbitale wird ein Elektronenoktett erhalten. Die Tendenz dieses Elektronenoktett auszubilden wird *Oktettregel* genannt.



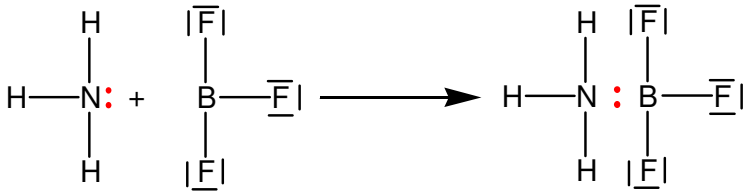
Nicht der Oktettregel entsprechende Lewisformel für Salpetersäure HNO_3

Bei Elementen der 3. Periode stehen die 3d-Orbitale für weitere Promotionen (von Elementen der 5. –7. Hauptgruppe) zur Verfügung. Wenn es dazu kommt, gilt die Oktettregel nicht mehr.

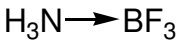
Während bei gültiger Oktettregel die höchste Bindigkeit Vier ist, ergibt sie sich bei der Beteiligung von d-Orbitalen durch die Anzahl der gesamt verfügbaren Elektronen (identisch mit der Hauptgruppennummer).

Dative (Donor-Akzeptor oder koordinative) Bindung

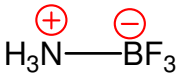
Es ist nicht unbedingt erforderlich, dass beide Elektronen einer Bindung von verschiedenen Atomen stammen.

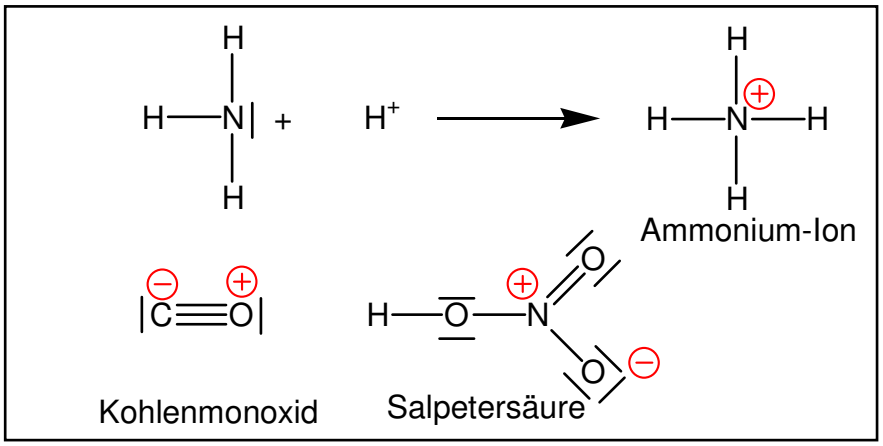


Das bindende Elektronenpaar in der Reaktion zwischen Ammoniak und Bortrifluorid wird vom Stickstoffatom gegeben (Donor) und vom Boratom empfangen (Akzeptor). Man schreibt daher auch:



Teilt man die Elektronen zwischen den an einer Bindung beteiligten Atomen auf und vergleicht die Anzahl mit derjenigen, die vor der Reaktion vorhanden war, findet man, dass der Stickstoff ein Elektron weniger und das Boratom ein Elektron mehr zur Verfügung hat. Formal wird der Stickstoff deshalb als positiv geladen betrachtet und das Bor als negativ geladen.





Die verwendete Notation der Formalen Ladung entspricht nicht unbedingt der realen Ladungsverteilung, erweist sich jedoch als nützlich um Bindungen zu analysieren.

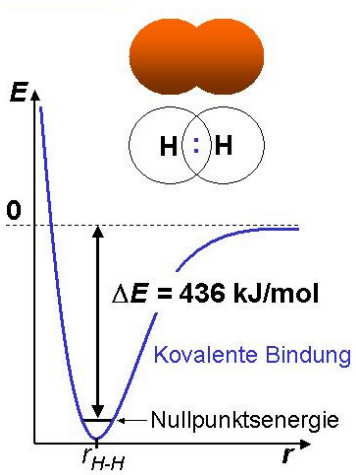
Überlappung der Atomorbitale

Nach der Theorie von Lewis wird das Auftreten von Molekülen bestimmter Zusammensetzung erklärt (z.B. H_2O aber nicht H_4O). Warum jedoch ein gemeinsames Elektronenpaar zu einer bindenden Wechselwirkung führt, wird nicht erklärt.
Zudem werden keine Aussagen zur Molekülgestalt gemacht.

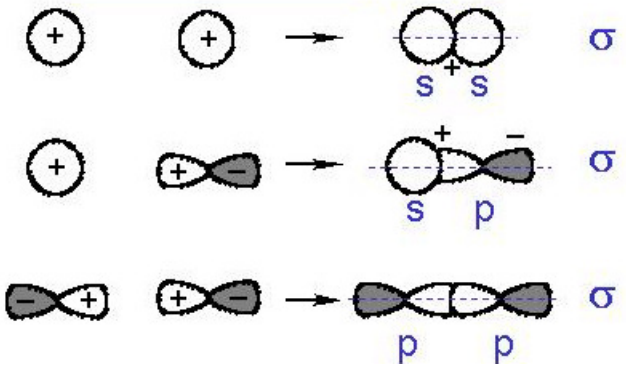
Im Gegensatz zur Ionenbindung, die als klassisch elektrostatische Wechselwirkung erklärt werden kann, ist eine plausible Deutung der Atombindung nur mithilfe des quantenmechanischen Modells des Atoms möglich.
Dabei haben sich zwei Theorien etabliert, die beide Näherungsverfahren darstellen und in etwa zu den gleichen Ergebnissen kommen: Valenzbindungstheorie, Molekülorbitaltheorie

Valenzbindungstheorie

Nach der *VB (Valenzbindung) Theorie* nähert man die Atome einander an bis es zur *Überlappung von Orbitalen* kommt. Diese Überlappung wird als das Entstehen eines neuen Orbitals gedeutet, welches beiden Atomen angehört und mit zwei Elektronen mit antiparallelen Spins besetzt ist. Diese Elektronen können sich nun im gesamten Bereich der beiden überlappenden Orbitale aufhalten.
Zwischen den Atomkernen kommt es zu einem Gebiet erhöhter Ladungsdichte. Die Bindung wird nun als Resultat der Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen im Bereich der Überlappung gedeutet.

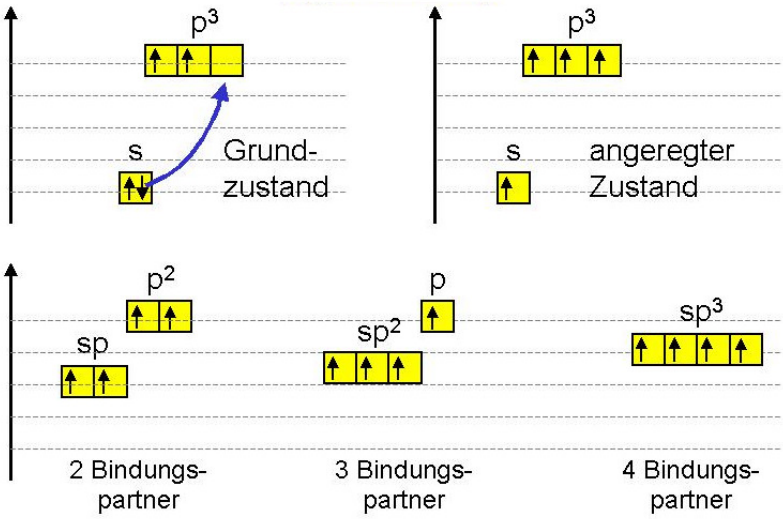


Je höher der Grad der Überlappung, desto größer die Elektronendichte zwischen den Kernen und damit desto stärker die Bindung.
Entsteht die Bindung so, dass die Überlappung entlang der Achse zwischen den beteiligten Atomen erfolgt so spricht man von einer *σ-Bindung*.



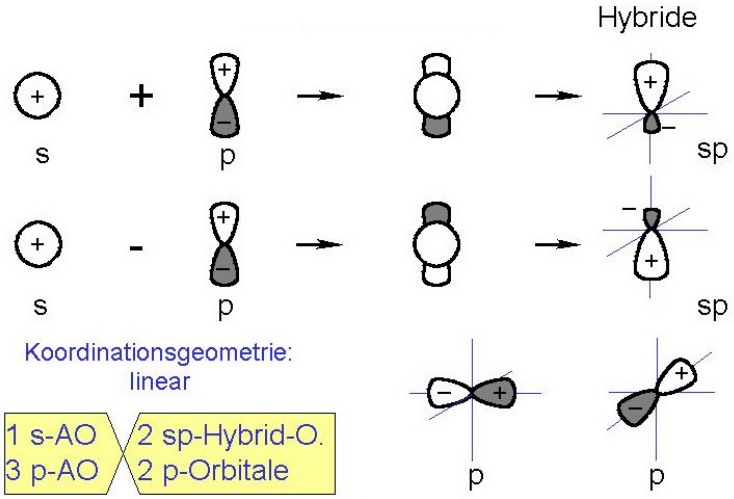
Durch die gegebene Geometrie der beteiligten Atomorbitale an der Bindung kann man nun Aussagen zur Molekülgestalt machen.
Bei der Annahme, dass es bei der Bildung von H_2O zur Beteiligung von zwei p-Orbitalen des Sauerstoffs und zwei s-Orbitalen des Wasserstoffs kommt, würde man einen Winkel von 90° zwischen den beiden Wasserstoffatomen erwarten. Gefunden werden jedoch 104.5°
Analog würde man bei NH_3 erwarten, dass zwischen den drei Wasserstoffatomen ebenfalls ein Winkel von 90° wäre. Gefunden werden 107°.
Zuletzt würde man im CH_4 erwarten, dass es zwei Arten von Wasserstoffatomen gäbe, drei die über ein p-Orbital des Kohlenstoffs gebunden wären und eines welches vermittels des s-Orbitals gebunden wäre. Die Wirklichkeit zeigt jedoch vier äquivalente H-Atome.

Um diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu erklären wurde das Konzept der *Hybridisierung* eingeführt. Dabei kommt es zur Bildung von Mischorbitalen (Hybridorbitale). Diese besitzen anteiligen Charakter der Orbitale aus denen sie gebildet wurden z.B.: sp^3.

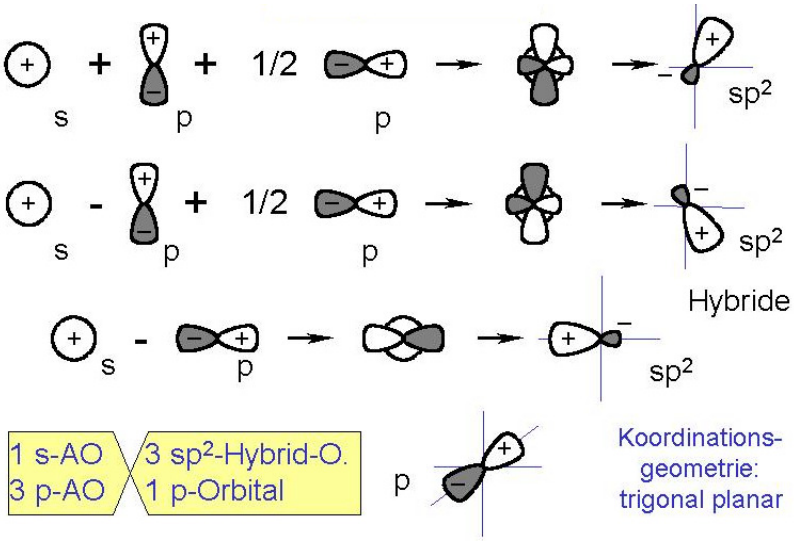


Die Anzahl der gebildeten Hybridorbitale ist gleich der Anzahl der an der Hybridisierung beteiligen Atomorbitale (AOs).
Nur AOs mit ähnlicher Energie können hybridisiert werden.
Da Hybridorbitale größere Lappen besitzen ist eine stärkere Überlappung möglich und es kommt zu einer stärkeren Bindung. Dies kann auch als die Triebkraft der Hybridisierung gesehen werden.

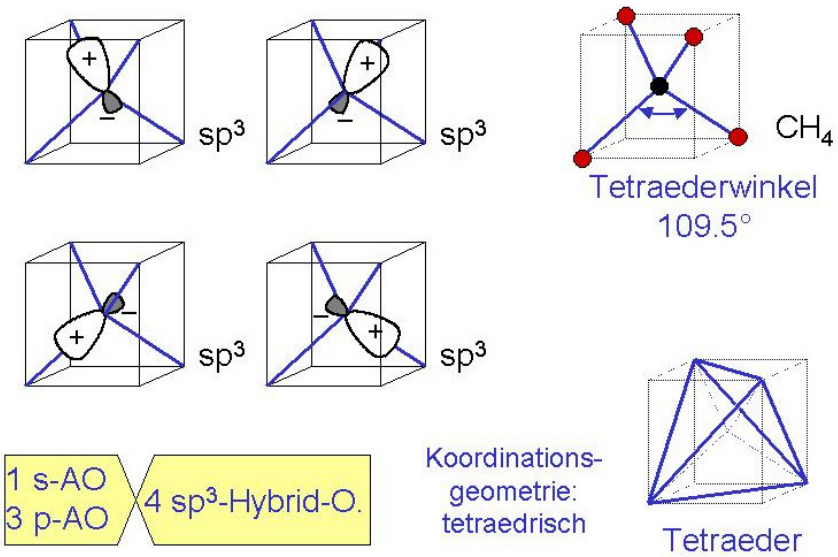
sp-Hybridorbitale



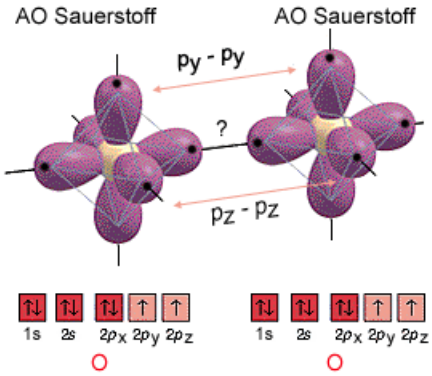
sp^2-Hybridorbitale



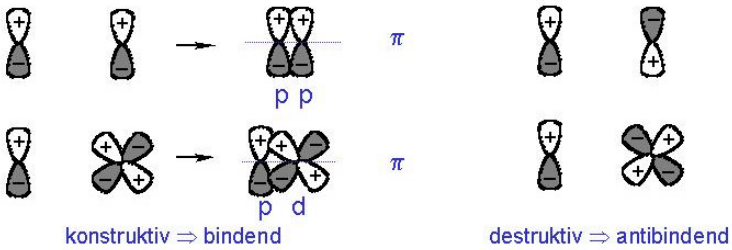
sp^3-Hybridorbitale



Am Beispiel des Sauerstoffmoleküls O_2 erkennen wir, dass in diesem Fall nicht alle Bindungen die sich durch die Lewis-Theorie ergeben vom σ-Bindungstyp sein können. Neben der σ-Bindung die sich durch Überlappung von zwei p-Orbitalen ergibt, ist die zweite Bindung als *π-Bindung* ausgebildet, wobei die Überlappung der Orbitale sowohl über wie auch unter der Bindungsachse stattfindet.

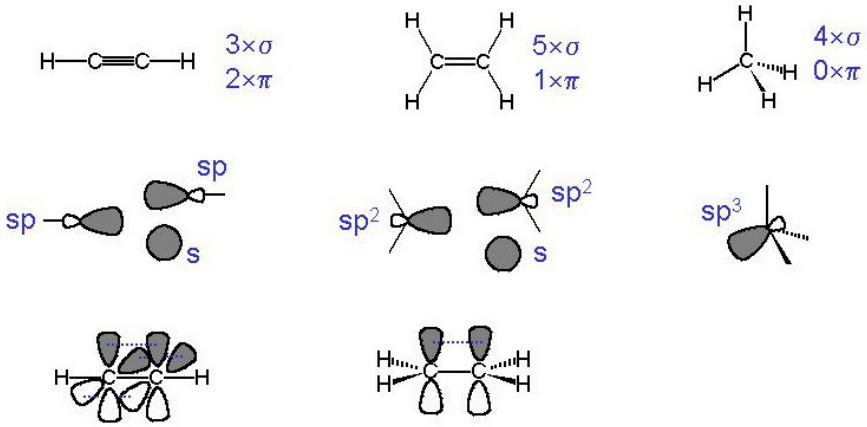


π-Bindungen können durch Überlappung von 2 p-Orbitalen, einem p- mit einem d- Orbital oder 2 d-Orbitalen zustande kommen.



Beim N_2-Molekül wo es zur Ausbildung von zwei π-Bindungen kommt stehen diese in einem Winkel von 90° normal aufeinander.

Von großer Bedeutung ist das Konzept der Hybridisierung in der Chemie des Kohlenstoffs (*Organische Chemie*).



Einfachbindungen sind für gewöhnlich σ-Bindungen. Mehrfachbindungen bestehen aus einer σ-Bindung und der erforderlichen Anzahl an π-Bindungen.
π-Bindungen, die durch Überlappung von p-Orbitalen gebildet werden, treten bevorzugt bei den Elementen C, N und O auf. Bei Elementen höherer (als der 2.) Perioden treten meist bevorzugt Einfachbindungen auf. (vgl. O_2 vs. S_8, N_2 vs. P_4, CO_2 vs. SiO_2).

Die Elemente der dritten und höherer Perioden bilden π-Bindungen unter Beteiligung von d-Orbitalen (H_2SO_4).

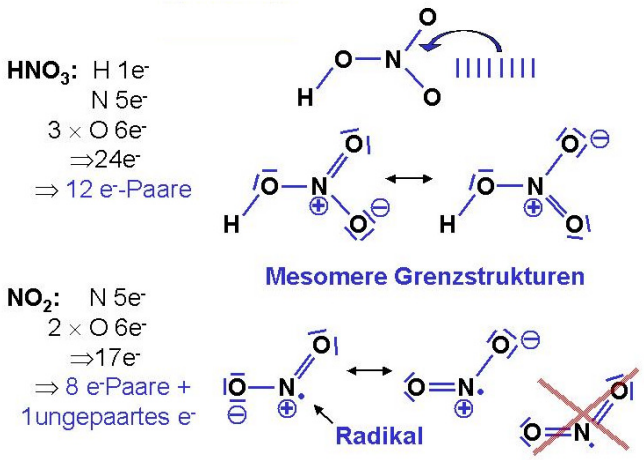
Als *Bindungslänge* einer kovalenten Bindung wird der Abstand zwischen den Atomkernen bezeichnet. Bei verschiedenen Verbindungen bleiben die Bindungslängen zwischen zwei Atomen meist weitgehend gleich und werden als charakteristische Größen tabelliert.

Gleiches gilt auch für *Bindungsenergien*. Bei gleichen Bindungspartnern gilt für die Bindungsenergien: Einfachbindung < Doppelbindung < Dreifachbindung.
Neben der Bindungsordnung beeinflussen auch die Länge und die Polarität der Bindung die Energie.

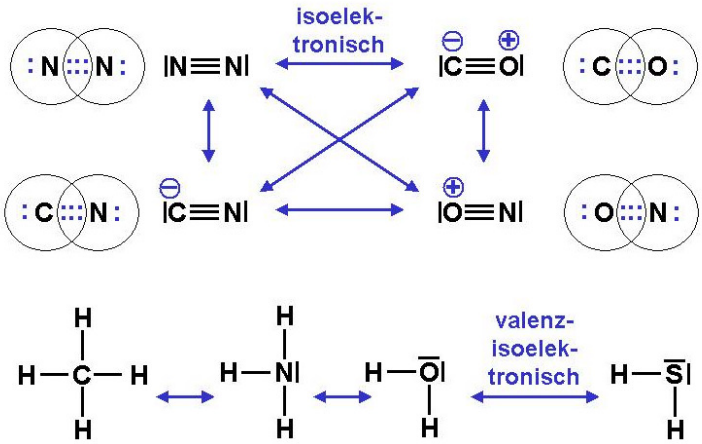
Bindung	**Bindungslänge in pm**	**Bindungsenthalpie in kJ/mol**
H - H	74	436
C - H	107	413
N - H	100	391
O - H	96	463
F - H	92	567
Cl - H	127	431
Br - H	141	366
I - H	161	298
C - C	154	348
C = C in Benzol	139	
C = C	135	594
C ≡ C	120	778
C - N	147	305
C - O	143	358
C = O	122	745
C - F		489
C - Cl	176	339
N ≡ N	109	945
O = O	121	498
F - F	144	159
Cl - Cl	199	242
Br - Br	228	193
I - I	267	151

Eine Reihe von Molekülen kann durch eine einzige Lewis-Formel nur unzureichend beschrieben werden. Diese Strukturen können nur durch *Resonanz-* oder *Grenzstrukturen* beschrieben werden. Der reale Zustand ist ein Zwischenzustand zwischen den mit einem

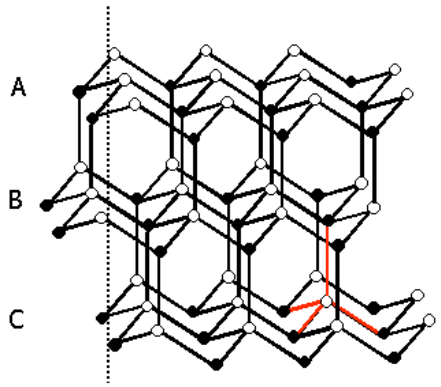
Doppelpfeil verbundenen Strukturen (Benzol, CO_3^{2-}). Dieses Phänomen wird auch als *Mesomerie* bezeichnet.
Die Grenzformen unterscheiden sich nur in ihren Elektronenverteilungen. Die Anordnung der Atome bleibt die gleiche. Durch das Phänomen der Resonanz erfolgt eine Stabilisierung des Moleküls. Der tatsächliche Energieinhalt ist geringer als der jeder einzelnen Grenzstruktur. Die Stabilisierungsenergie nennt man *Resonanzenergie* (150 kJ/mol für Benzol).



Als *isoelektronisch* bezeichnet man Verbindungen welche die gleiche Elektronenkonfiguration haben.



Nicht nur Moleküle sondern auch größere Strukturen können durch kovalente Bindungen verbunden sein. Diese nennt man dann *Atomkristalle.* Typisches Beispiel dafür stellen Diamant, Siliziumcarbid und Aluminiumphosphid dar. Diese Einheiten sind gleichsam ein unendlich großes Molekül. Da die einzelnen Atome sehr gut miteinander verbunden sind, sind Atomkristalle in der Regel sehr harte Materialien.

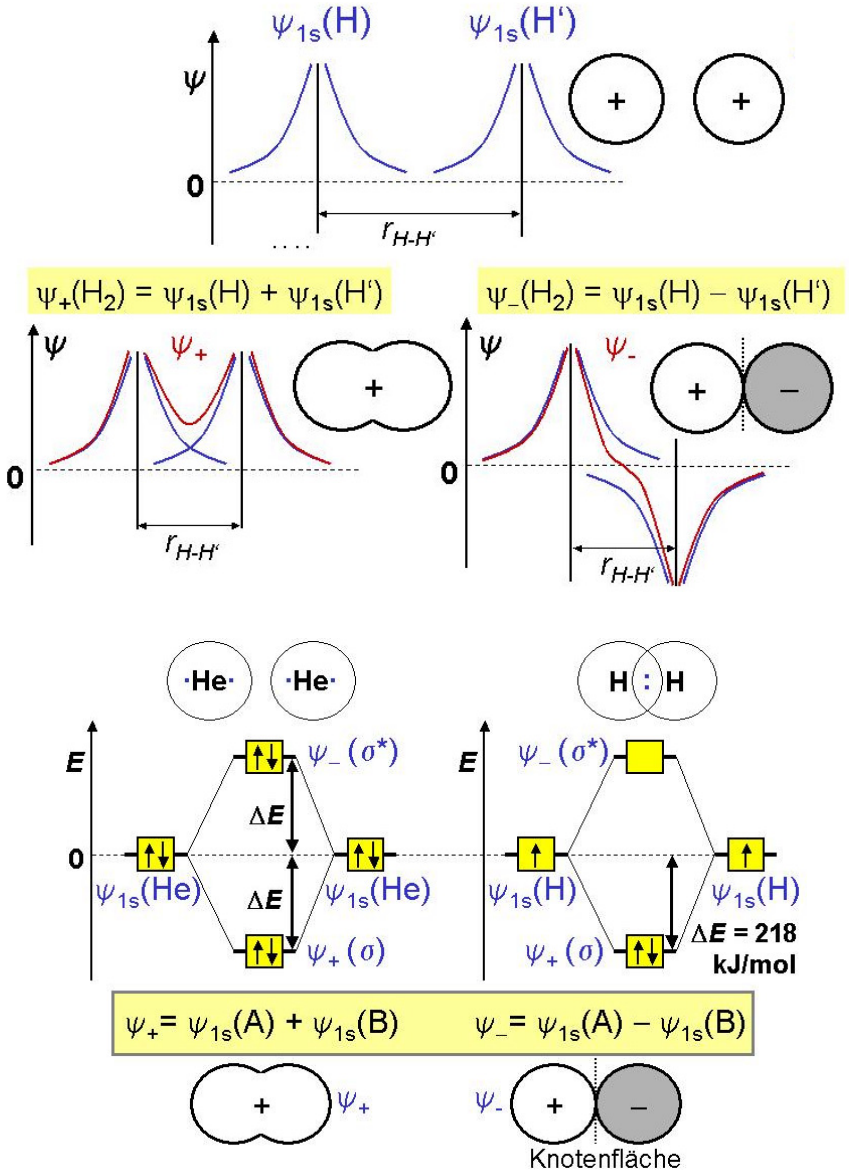


Kristalle die sich aus Molekülen zusammensetzen bezeichnet man als *Molekülkristalle.* Die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (van der Waals-Wechselwirkung) sind verglichen mit kovalenten Bindungen schwach. Dementsprechend haben Molekülkristalle meist niedere Schmelzpunkte und sind relativ weich.

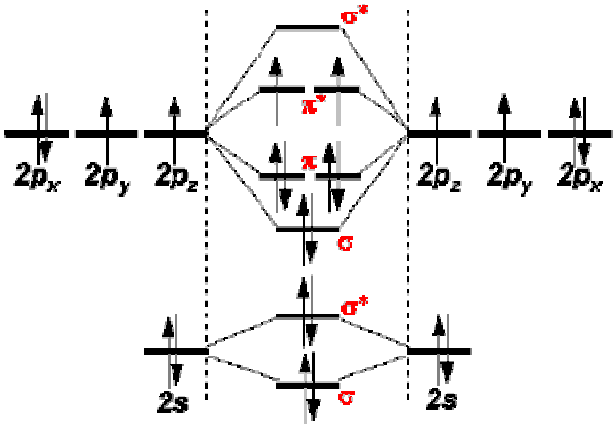
Sind Atome miteinander durch kovalente Bindungen eindimensional verbunden, so kommt es zu *Kettenstrukturen* (Polymere, Siloxane). Bei Ausbildung einer zweidimensionalen Anordnung spricht man von *Schichtstrukturen* (Graphit).

Molekülorbitaltheorie

Neben der VB-Theorie beschreibt auch die *Molekülorbitaltheorie* die kovalente Bindung.
Sie geht davon aus, dass es in einem Molekül neue Orbitale, die sog. Molekülorbitale gibt welche die Quantenzustände der Elektronen charakterisieren. In der Nähe der Atomkerne gleichen die Molekülorbitale den Atomorbitalen. In der einfachsten Näherung werden Molekülorbitale durch *Linearkombination der Atomorbitale* gebildet (LCAO-Näherung).
Beim Wasserstoffmolekül gibt es zwei Arten die 1s-Orbitale zu kombinieren. Durch Addition und Subtraktion der AO-Wellenfunktionen erhält man zwei neue MO-Wellenfunktionen.
Eines der neuen MOs liegt in der Energie unter den AOs (höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen = bindendes MO), das andere MO liegt höher in der Energie (wegen Knotenebene geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen = *antibindendes* MO, mit * bezeichnet). Das Auffüllen eines bindenden MOs mit Elektronen führt zu einer bindenden Wechselwirkung.

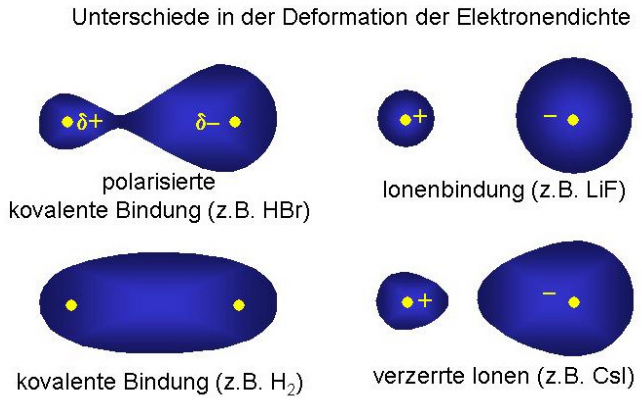


Die Bildung von MOs aus AOs kann nur dann effektiv erfolgen, wenn die zu kombinierenden AOs vergleichbare Energien besitzen und die Symmetrie der AOs dies erlaubt.
Auch die MO-Theorie kennt analog zur VB-Theorie die Bindungstypen: σ- und π-Bindung.
Das Beispiel des O_2-Moleküls zeigt, dass in manchen Fällen die MO-Theorie Erklärungen zu liefern vermag, die aus der VB-Theorie nicht hervorgehen (Paramagnetismus des Sauerstoffs).



Polare Bindung

Atombindung und Ionenbindung sind Grenzfälle der chemischen Bindung. Bei einer Vielzahl von Verbindungen kommt es zu Bindungen die im Zwischengebiet zwischen diesen Grenzfällen liegen.

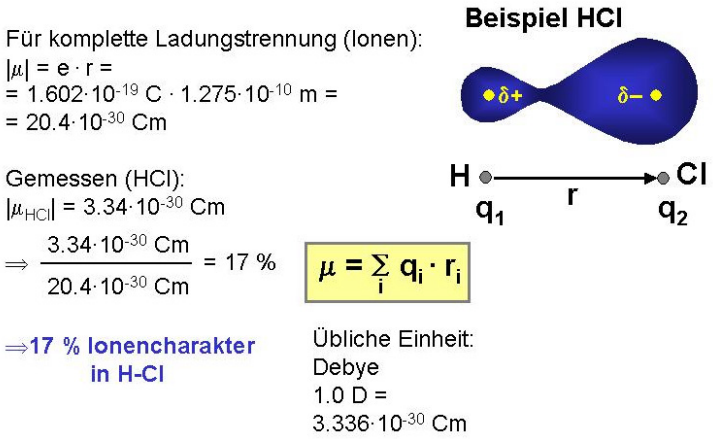


In diesen Substanzen ist die Elektronendichte des bindenden Elektronenpaares nicht gleichmäßig zwischen den Bindungspartnern verteilt. Ein Partner zieht das Elektronenpaar stärker an sich als der andere. Dadurch entsteht an diesem Atom eine negative Partialladung δ^- und am anderen eine positive δ^+. Im Gegensatz zur formalen Ladung entsprechen diese Ladungen real auftretenden Größen.
Die resultierende Bindung wird als *polare Atombindung* bezeichnet.

Moleküle in denen die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladung nicht zusammenfallen werden *Dipole* genannt.
Der Grad der Ladungstrennung wird durch das *Dipolmoment* μ angegeben.

$$\mu = e.r$$

Das Dipolmoment kann zur Quantifizierung des *Ionencharakters* verwendet werden.

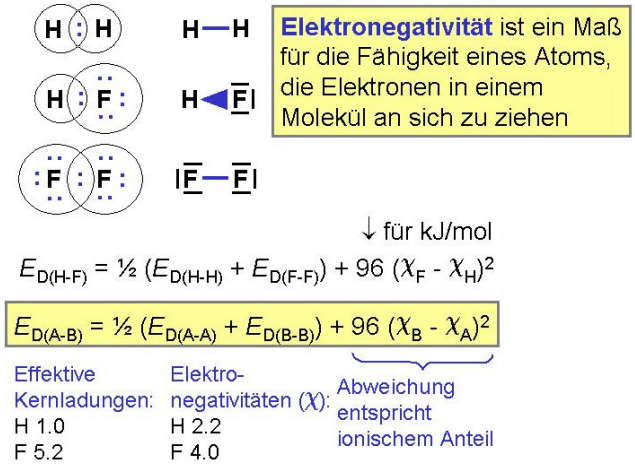


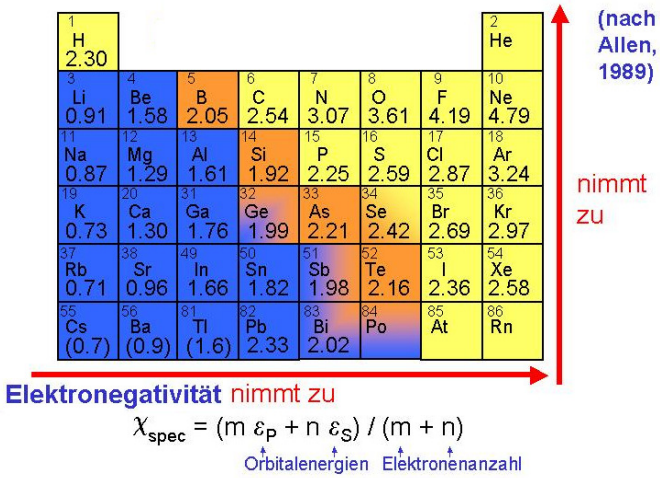
Um das Vermögen der Atome in einer Bindung Elektronen an sich zu ziehen quantitativ erfassbar zu machen, wurde der Begriff der *Elektronegativität* χ eingeführt.
Nach der Pauling'schen Deutung kann eine polare Bindung als Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen rein kovalenter und rein ionischer Bindung beschrieben werden.

$$A - B \leftrightarrow A^{+}B^{-}$$

Untersucht man nun die *Dissoziationsenergie* (die Energie die aufgewendet werden muss, um die Bindung wieder in Atome zu spalten) einer polaren Bindung **AB**, so stellt man fest, dass diese größer ist als der Mittelwert der Dissoziationsenergien von **AA** und **BB**. Das Ausmaß der Vergrößerung dieser Energie wird durch die Bindungspolarität beschrieben. Diese wiederum kann als Elektronegativitätsdifferenz gedeutet werden.

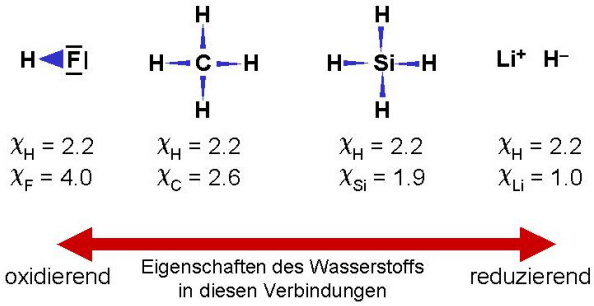
In der Paulingschen *Elektronegativitätsskala* nimmt das Fluor den höchsten Wert von 4 ein. Es existieren noch eine Reihe andere Skalen, die teilweise andere Grundlagen zum Erhalt ihrer Werte verwenden (Allred-Rochow, Allen, u.a.).





Je nach Elektronegativität des Bindungspartners kommt es dazu, dass manche Atome unterschiedliche chemische Eigenschaften (Reaktivitäten) zeigen.

Seine große Popularität verdankt das Konzept der Elektronegativität der einfachen Abschätzung von Bindungspolaritäten.



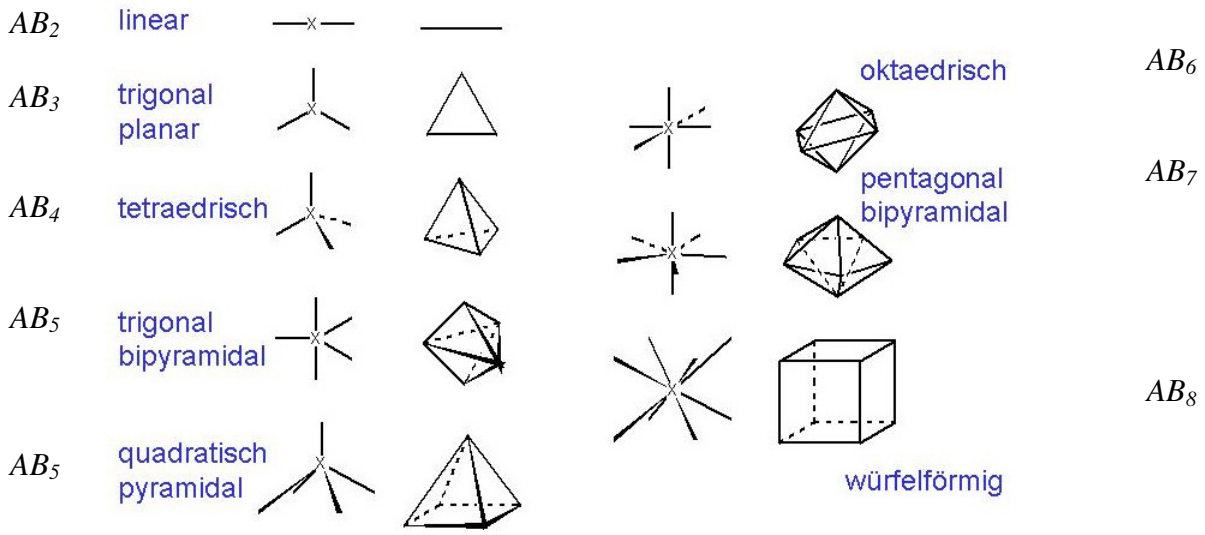
VSEPR-Modell

Das *VSEPR (**V**alence **s**hell **e**lectron **p**air **r**epulsion) –Modell* stellt eine Methode dar Molekülgeometrien vorherzusagen.

Mithilfe einer begrenzten Anzahl von Regeln wird die Geometrie bestimmt:

1. In Molekülen vom Typ AB_n ordnen sich die Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms A so an, dass ihr Abstand voneinander möglichst groß ist.

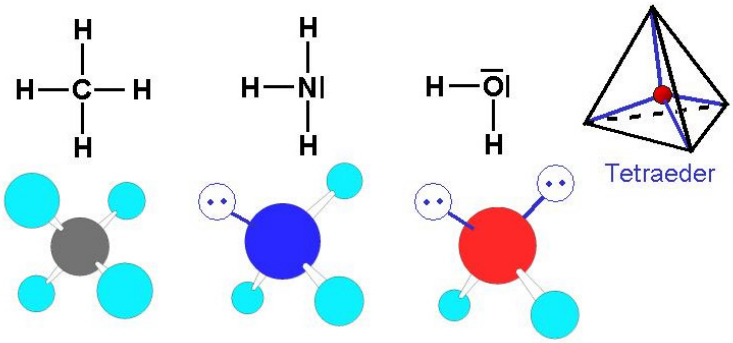
   Entsprechend erhält man die unten angeführten Geometrien



2. Die freien Elektronenpaare E in einem Molekül vom Type AB_mE_n befinden sich im Gegensatz zu den bindenden Elektronenpaaren im Feld nur eines Atomkerns.
   Sie beanspruchen daher mehr Raum als die bindenden Paare und verringern deshalb die Winkel zwischen den Atomen vom Typ B.

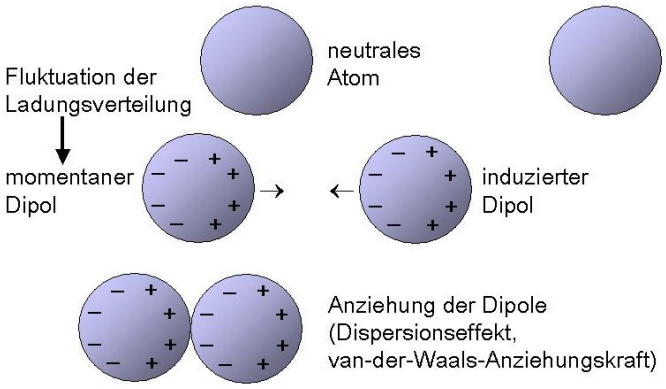
3. Elektronegative Substituenten ziehen die bindenden Elektronenpaare stärker an sich und vermindern damit deren Raumbedarf.

4. Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen und verringern damit den Bindungswinkel der Einfachbindungen

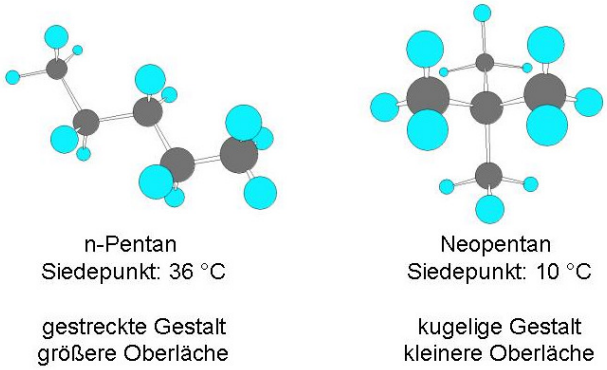


Van der Waals-Kräfte

Zwischen Edelgasatomen oder Molekülen existieren nur schwache, ungerichtete Kräfte, die sogenannten *van der Waals Kräfte*. Sie sind dafür verantwortlich, dass diese Stoffe bei tieferen Temperaturen fest oder flüssig sind.
Die van der Waals Anziehungskräfte kommen durch Wechselwirkung von Dipolen zustande. Durch Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle können Moleküle und Edelgasatome als fluktuierende Dipole betrachtet werden. Im Nachbarmolekül wird dadurch ein gleichgerichteter Dipol induziert. Dadurch kommt es zu einer anziehenden Wechselwirkung.
Je größer die Moleküle sind umso leichter lassen sich die Elektronen verschieben und umso leichter kann ein Dipol induziert werden. Aus diesem Grund sind die *van der Waals Kräfte* bei großen Molekülen stärker.



Da die *van der Waals Kräfte* auf die Oberfläche des benachbarten Moleküls wirken, sind sie bei Molekülen mit vergleichsweise großer Oberfläche stärker.



Oxidationszahl

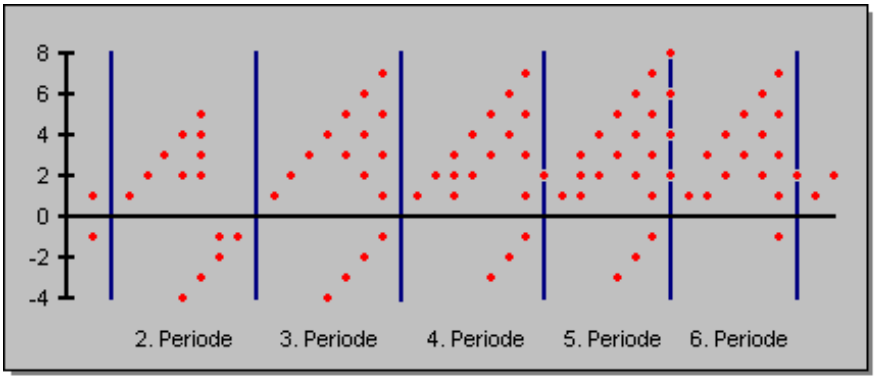
Unter Beachtung der Bindungspolarität (Elektronegativität) kann man jedem Atom in einem Molekül eine formale Ladung zuweisen. Diese *Oxidationszahl* macht die Elektronenverteilung im Molekül übersichtlich. Die Oxidationszahl entspricht der Ionenladung in ionischen Verbindungen.

Bei kovalenten Verbindungen werden die bindenden Elektronenpaare dem elektronegativeren Partner zugeschlagen. Bei gleichen Bindungspartnern wird geteilt.

Beispiele: $H^{+1}\ Cl^{-1}$; $H_2^{+1}\ S^{-2}$; $S^{+4}\ O_2^{-2}$; $H_2^{+1}\ S^{+6}\ O_4^{-2}$

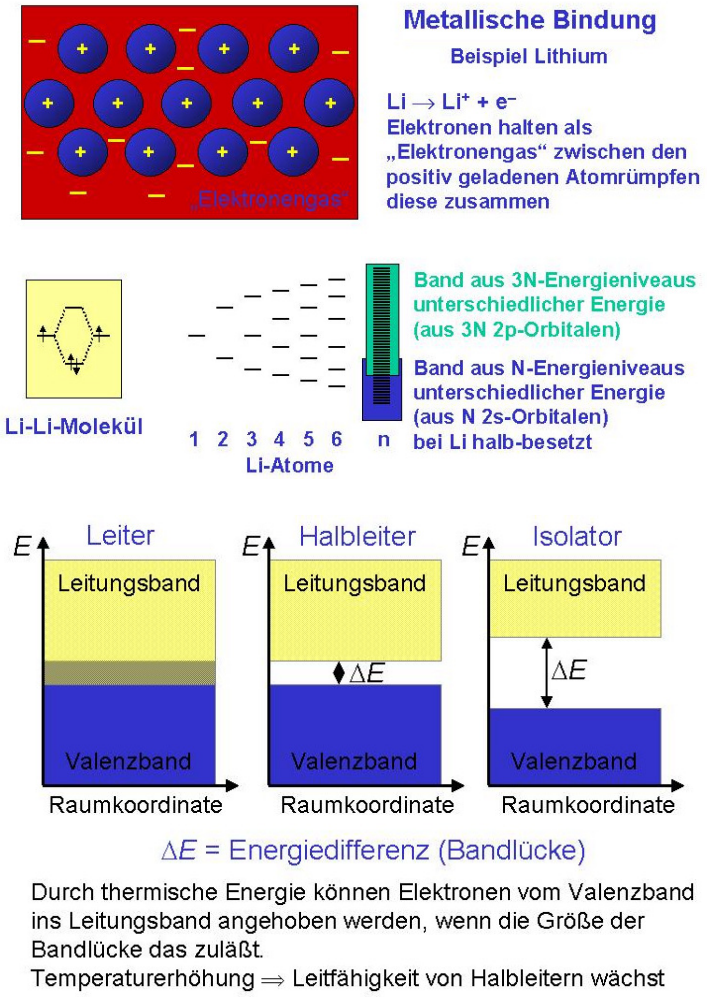
Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen (hierarchisch)

1. Atome im elementaren Zustand haben die Oxidationszahl Null (H_2, O_2, S_8, Fe).
2. Einatomige Metallionen haben positive Oxidationszahlen.
3. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions in einer aus Ionen aufgebauten Substanz ist gleich seiner elektrischen Ladung.
4. Die Summe der Oxidationszahlen in einer neutralen Verbindung ist Null.
5. Die Oxidationszahl des Fluors ist -1.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist 1 (+1).
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist -2.



Metallische Bindung

Metalle zeichnen sich durch hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit aus. Ihre Atome ordnen sich periodisch an, wobei die Atomkerne feste Plätze einnehmen. Die Valenzelektronen bewegen sich frei zwischen den Atomrümpfen. Da diese Situation ähnlich der in einem Gas ist, spricht man vom *Elektronengas*.

Durch Anwendung der MO-Theorie auf den Fall des Metalls kann man die einzelnen AOs des Metalls zu unendlich vielen MOs kombinieren. Dadurch entstehen sogenannte *Energiebänder* von endlicher Breite, aber kontinuierlichen Übergängen zwischen den einzelnen Energiezuständen. In Abhängigkeit von den Energiedifferenzen der ursprünglichen AOs kann es nun zu einer Überlappung der s- und p-Bänder kommen oder zu einer *Energielücke* zwischen den Bändern.
Bei überlappenden Bändern ist eine große Elektronenbeweglichkeit gegeben und es kommt zu elektrischer Leitfähigkeit.
Bei einer größeren Bandlücke zwischen den Bändern sind alle Elektronen lokalisiert, d.h. unbeweglich und man spricht von einem *Isolator*.
Der Spezialfall einer vergleichsweise kleinen *Bandlücke*, die thermisch überbrückt werden kann führt zur Klasse der *Halbleiter*. Bei diesen steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei den Metallen findet man den umgekehrten Effekt.

Das *Bändermodell* gilt nicht nur für den Fall des metallischen Feststoffs, sondern eigentlich für alle unendlich ausgedehnten Systeme (vgl. Atomkristalle).