

Eberhard Ehlers

Chemie I

Kurzlehrbuch

Allgemeine und Anorganische Chemie
für Pharmazeuten

10. Auflage



Deutscher
Apotheker Verlag

Eberhard Ehlers

Chemie I

Kurzlehrbuch

Allgemeine und Anorganische Chemie
für Pharmazeuten

Eberhard Ehlers, Hofheim/Taunus

10., überarbeitete Auflage
mit 176 Abbildungen und 105 Tabellen



Deutscher
Apotheker Verlag

Anschrift des Autors

Prof. Dr. Eberhard Ehlers
Lorsbacher Str. 54B
65719 Hofheim/Taunus

Zuschriften an

lektorat@dav-medien.de

Die in diesem Werk aufgeführten Angaben wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können Autor und Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

10., überarbeitete Auflage 2017
ISBN 978-3-7692-6223-0 (Print)
ISBN 978-3-7692-6883-6 (E-Book, PDF)

© 2017 Deutscher Apotheker Verlag
Birkenwaldstr. 44, 70191 Stuttgart
www.deutscher-apotheker-verlag.de
Printed in Germany

Satz: primustype R. Hurler GmbH, Notzingen
Druck und Bindung: Kösel, Krugzell
Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

Vorwort

Die novellierte Approbationsordnung für Apotheker (AAppO) vom 14. Dezember 2000 sieht im Ersten Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung eine schriftliche Prüfung über die „**Grundlagen der Chemie**“ vor, die sich in folgende Abschnitte untergliedert:

- Allgemeine Chemie,
- Anorganische Chemie,
- Organische Chemie,

wobei die pharmazeutische Relevanz des betreffenden Teilgebietes ein wichtiger Bestandteil der Prüfungsanforderungen ist (Anlage 13 AAppO).

Die Themen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie werden im vorliegenden Band **Chemie I** behandelt. Die Themenbereiche der Organischen Chemie sind Gegenstand des Bandes **Chemie II**. Die *Gliederung* der Chemie I erfolgte in Anlehnung an den aktuellen Gegenstandskatalog. Daher habe ich bei der Bezeichnung der Gruppen des Periodensystems der Elemente die bisherige Einteilung in 8 Haupt- und 8 Nebengruppen und deren Kennzeichnung mit römischen Zahlenwerten beibehalten und nicht auf die aktuelle Gruppenbezeichnung der IUPAC (18 Gruppen) umgestellt.

Der Text der neuen Auflage wurde komplett überarbeitet und den aktuellen Themenschwerpunkten der Multiple-Choice-Prüfungen angepasst. Ein neues Kapitel, das die allgemeinen Grundlagen chemischer Reaktionen behandelt, wurde hinzugefügt. Wichtige Passagen des Kommentartextes – in Form abgesetzter grau unterlegter Textstellen – dienen dazu, wesentliche Abschnitte des umfangreichen Prüfungsstoffes komprimiert und kurzfristig wiederholen zu können. *Querverweise* auf „Chemie I-Prüfungsfragen“ – kenntlich gemacht durch Angabe der Fragennummer – mit den Originalfragen bis Herbst 2010 sollen dazu dienen, rasch zu erkennen, wie die einzelnen Prüfungsinhalte abgefragt werden.

Mein Dank gilt vielen Kollegen und Studenten für wertvolle Anregungen zur Überarbeitung des Textes. Herzlichen Dank den Studenten der Pharmazie, die an der Goethe-Universität meine Lehrveranstaltungen zur „Allgemeinen Chemie“ besuchen. Ihr Feedback war mir für die Überarbeitung und Neugestaltung der Chemie I sehr dienlich. Besonders danken möchte ich dem Lektorat „Pharmazie“ des Deutschen Apotheker Verlages für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstüt-

zung. Das Lektorat hat entscheidend dazu beigetragen, dass die aktuelle Auflage der Chemie I den Prüfungskandidaten termingerecht zur Verfügung steht.

Ich hoffe, dass die neue Auflage der Chemie I den Studierenden der Pharmazie bei ihren Prüfungsvorbereitungen wieder wertvolle Dienste leisten kann. Ich wünsche allen hierzu viel Erfolg.

Hofheim, im Herbst 2016

Eberhard Ehlers

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
----------------------	----------

1 Allgemeine Chemie

1.0 Grundbegriffe, Grundgesetze	3
1.0.1 Allgemeine Grundlagen chemischer Reaktionen	3
1.0.2 Erhaltungssätze bei chemischen Reaktionen	6
1.0.3 Einteilung chemischer Reaktionen	8
1.0.4 Verlauf chemischer Reaktionen	10
1.1 Atombau	11
1.1.1 Aufbau der Atome	11
1.1.2 Isotope	17
1.1.3 Radioaktiver Zerfall	19
1.1.4 Atommodelle	28
1.1.5 Elektronenbesetzung von Orbitalen	39
1.1.6 Angeregte Atome	40
1.2 Periodensystem der Elemente (PSE)	49
1.2.1 Aufbau des Periodensystems	49
1.2.2 Anordnung der Elemente, Perioden, Gruppen	49
1.2.3 Elektronenkonfiguration der Elemente	51
1.2.4 Periodische Eigenschaften der Elemente	56
1.3 Ionenbindung	68
1.3.1 Bildung von Ionen und Ionengittern	68
1.3.2 Gitterenergie, Kristallstrukturen, Mischkristalle	71
1.3.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Ionenverbindungen	82

1.4	Kovalente Bindung (Atombindung)	87
1.4.1	Molekülbildung durch Elektronenpaarbindung	87
1.4.2	Prinzipien der VB-Methode (Valence Bond-Theorie).....	91
1.4.3	Bindungsordnung, Bindungsparameter.....	111
1.4.4	Prinzipien der MO-Methode (Molecular Orbital-Theorie)	113
1.4.5	Polare Atombindung.....	123
1.5	Koordinative Bindung	128
1.5.1	Nomenklatur von Komplexen	128
1.5.2	Struktur von Komplexen.....	129
1.5.3	Bildung, Stabilität und Eigenschaften von Komplexen	140
1.5.4	Komplexliganden.....	147
1.5.5	Ligandenfeldtheorie	154
1.6	Metallische Bindung	165
1.6.1	Bildung von Metallen und Halbmetallen.....	165
1.6.2	Eigenschaften von Metallen und Halbmetallen.....	170
1.7	Zwischenmolekulare Bindungskräfte	173
1.7.1	Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte	173
1.7.2	Ionen-Dipol-Kräfte, ioneninduzierte Dipolkräfte	176
1.7.3	Wasserstoffbrückenbindungen.....	176
1.8	Zustandsformen der Materie, Phasen, Lösungen und heterogene Systeme	181
1.8.1	Grundbegriffe der Wärmelehre	181
1.8.2	Aggregatzustände der Materie	183
1.8.3	Der gasförmige Aggregatzustand, Gasgesetze	188
1.8.4	Der flüssige Aggregatzustand, Dampfdruck	194
1.8.5	Der feste Aggregatzustand, Modifikationen	198
1.8.6	Mehrphasensysteme, Zustandsdiagramme	199
1.8.7	Lösungen, Solvation	207
1.8.8	Konzentrationsabhängige Eigenschaften von Lösungen	218
1.8.9	Elektrolytlösungen, Aktivität	228
1.9	Grundlagen der Thermodynamik	233
1.9.1	Offene und geschlossene Systeme.....	234
1.9.2	Zustandsgrößen geschlossener Systeme.....	235
1.9.3	1. Hauptsatz der Thermodynamik.....	237
1.9.4	2. Hauptsatz der Thermodynamik.....	244
1.9.5	3. Hauptsatz der Thermodynamik.....	249
1.9.6	Gibbs-Helmholtz-Gleichung	250
1.9.7	Kriterien für den Reaktionsablauf in geschlossenen Systemen	254

1.10	Chemisches Gleichgewicht	258
1.10.1	Kriterien des Gleichgewichtszustandes	258
1.10.2	Beschreibung der Gleichgewichtslage homogener Systeme	263
1.10.3	Abhängigkeit der Gleichgewichtslage	267
1.10.4	Heterogene Gleichgewichte	271
1.10.5	Andere Gleichgewichte	276
1.11	Säure-Base-Systeme	279
1.11.1	Säure-Base-Begriffe	279
1.11.2	Protolysegleichgewicht von Wasser	293
1.11.3	Stärke von Säuren und Basen	296
1.11.4	Nichtwässrige Systeme	314
1.11.5	Puffersysteme	317
1.12	Redox-Systeme	323
1.12.1	Oxidation und Reduktion	323
1.12.2	Redoxpotential, Normalpotential, Spannungsreihe	341
1.12.3	Voraussage von Redoxreaktionen	351
1.13	Reaktionskinetik	355
1.13.1	Thermodynamische und kinetische Stabilität, Metastabilität	356
1.13.2	Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung	356
1.13.3	Reaktionsmolekularität	367
1.13.4	Reaktionsdiagramme, Reaktionskontrolle	367
1.13.5	Katalyse	373

2 Anorganische Chemie

2.1	Edelgase	381
2.1.1	Vorkommen, Gewinnung, Reaktivität und Anwendung	381
2.2	Wasserstoff	383
2.2.1	Gewinnung und Bildung von Wasserstoff	383
2.2.2	Wasserstoffisotope	386
2.2.3	Eigenschaften und Reaktionen von Wasserstoff	388
2.2.4	Wasserstoffverbindungen (Hydride)	389
2.3	Halogene	394
2.3.1	Vorkommen und Gewinnung der Elemente	394
2.3.2	Eigenschaften der Elemente	396
2.3.3	Halogenwasserstoffe	401
2.3.4	Halogenide und kovalente Halogenverbindungen	405
2.3.5	Halogenhalogenide und Interhalogene	406

2.3.6	Halogensauerstoffsäuren.....	407
2.3.7	Halogenverbindungen von Hauptgruppenelementen.....	411
2.3.8	Pseudohalogene, Pseudohalogenwasserstoffe und deren Salze.....	412
2.4	Chalkogene.....	416
2.4.1	Sauerstoff.....	416
2.4.2	Wasserstoffperoxid, Peroxoverbindungen.....	422
2.4.3	Wasser.....	425
2.4.4	Oxide, Oxokomplexe.....	427
2.4.5	Schwefel.....	430
2.4.6	Schwefelwasserstoff und Sulfide.....	432
2.4.7	Schwefeloxide und Schwefelhalogenide.....	434
2.4.8	Sauerstoffsäuren des Schwefels und deren Salze.....	437
2.4.9	Selen und Tellur.....	445
2.5	Stickstoffgruppe.....	446
2.5.1	Stickstoff.....	448
2.5.2	Ammoniak.....	449
2.5.3	Hydrazin.....	452
2.5.4	Stickstoffwasserstoffsäure und deren Salze.....	453
2.5.5	Hydroxylamin.....	454
2.5.6	Halogenverbindungen des Stickstoffs.....	455
2.5.7	Stickstoffoxide.....	456
2.5.8	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs und deren Salze.....	461
2.5.9	Phosphor.....	465
2.5.10	Phosphane (Phosphorwasserstoffe).....	468
2.5.11	Halogen- und Schwefelverbindungen des Phosphors.....	469
2.5.12	Phosphoroxide.....	471
2.5.13	Sauerstoffsäuren des Phosphors und deren Salze.....	472
2.5.14	Arsen, Antimon und Bismut.....	477
2.6	Kohlenstoffgruppe.....	481
2.6.1	Kohlenstoff.....	482
2.6.2	Kohlenstoffoxide.....	487
2.6.3	Kohlensäure und Derivate.....	490
2.6.4	Silicium, Siliciumwasserstoffe, Siliciumhalogenverbindungen.....	492
2.6.5	Sauerstoffverbindungen des Siliciums.....	494
2.6.6	Silicone.....	497
2.6.7	Zinn und Blei.....	499
2.7	Borgruppe.....	503
2.7.1	Bor.....	503
2.7.2	Wasserstoffverbindungen des Bors (Borane).....	505
2.7.3	Sauerstoffverbindungen des Bors.....	508

2.7.4	Halogenverbindungen des Bors.....	510
2.7.5	Aluminium.....	512
2.7.6	Verbindungen des Aluminiums	514
2.8	Erdalkaligruppe.....	518
2.8.1	Elemente	518
2.8.2	Verbindungen	520
2.9	Alkaligruppe	525
2.9.1	Elemente	526
2.9.2	Verbindungen	528
2.10	Nebengruppenelemente, insbesondere Elemente der ersten Übergangsreihe	531
2.10.1	Allgemeine Eigenschaften von Nebengruppenelementen	531
2.10.2	Elemente der ersten Übergangsmetallreihe	536
2.11	Elemente der ersten und zweiten Nebengruppe.....	545
2.11.1	Kupfergruppe.....	545
2.11.2	Zinkgruppe.....	548
2.12	Platinmetalle	552

ANHANG

Elemente, Elementsymbole, Ordnungszahlen, Atommassen	557
Löslichkeitsprodukte (pK_L -Werte)	559
Säuredissoziationskonstanten (pK_s -Werte)	560
Normalpotentiale (E° -Werte) bei 25 °C (in Volt)	561
Nomenklatur anorganischer Verbindungen	562
1. Binäre Verbindungen	562
2. Verbindungen aus mehreren Elementen.....	563
3. Nomenklatur von Elektrolyten	564
4. Erstellen einer Summenformel.....	566
Maßeinheiten.....	567
SI-Einheiten und abgeleitete SI-Einheiten	567
Gebräuchliche Nicht-SI-Einheiten und ältere Maßeinheiten	568
Präfixe zur Bezeichnung der Vielfachen von Maßeinheiten.....	568
Verzeichnis der Wortabkürzungen	569
Verzeichnis der Zeichen und Symbole	572

Rechenhilfen	579
Potenzrechnung.....	579
Rechnen mit Logarithmen.....	579
Sachregister	581
Der Autor	651

1 Allgemeine Chemie

1

1.0 Grundbegriffe, Grundgesetze

1.0.1 Allgemeine Grundlagen chemischer Reaktionen

1.0.1.1 Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen sind Vorgänge, bei denen eine oder mehrere Verbindungen (Reaktanden) in *neue Stoffe mit veränderten Eigenschaften* umgewandelt werden. Auch zwei *verschiedene* Elemente können miteinander zu einem neuen Stoff reagieren.

Bei physikalischen Vorgängen ändern sich nicht die stoffspezifischen Eigenschaften, sondern nur die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes, wie z.B. sein *Aggregatzustand*.

Bei chemischen Reaktionen werden Bindungen in den Ausgangsmaterialien (Edukte, Reaktanden) gelöst und neue Bindungen in den entstehenden Stoffen (Produkte) geknüpft. Diese *Stoffumwandlung* kann in allgemeiner Form durch folgende Formel beschrieben werden (siehe auch nachfolgendes Kapitel):



Chemische Reaktionen sind mit energetischen Änderungen verbunden. Daher wird der Ablauf chemischer Reaktionen von den Gesetzen der **Thermodynamik** mitbestimmt (siehe ► Kap. 1.9). Bei *exothermen Reaktionen* sind die entstehenden Produkte energieärmer als die Edukte, sodass zusätzlich zur Stoffumwandlung Energie in Form von Wärme freigesetzt wird. Bei *endothermen Prozessen* sind die Produkte energiereicher als die Edukte und es muss Energie zugeführt werden. Synonym mit dem Begriff Reaktionswärme ist auch der Ausdruck *Reaktionsenthalpie* (ΔH). Jede chemische Reaktion unterliegt dem *Gesetz der Energieerhaltung*.

Darüber hinaus gestattet die chemische Thermodynamik vorauszusagen, ob zwei Stoffe überhaupt miteinander reagieren werden. Spontan verlaufende chemische Prozesse sind *exergonisch*, d.h., die freie Reaktionsenthalpie (ΔG) besitzt einen negativen Zahlenwert. Die **freie Reaktionsenthalpie** (ΔG) setzt sich aus zwei Größen zusammen, der **Reaktionsenthalpie** (ΔH) und der **Reaktionsentropie** (ΔS), die ein Maß für die molekulare Unordnung darstellt. Diese Größen sind über die Gibbs-Helmholtz-

Gleichung, der Fundamentalgleichung der Thermodynamik, miteinander und mit der Reaktionstemperatur (T) in Kelvin verknüpft:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Jede chemische Reaktion *endet*, wenn das **Chemische Gleichgewicht** erreicht ist oder sich die Reaktanden bei einseitig verlaufenden Reaktionen komplett umgesetzt haben. Das Chemische Gleichgewicht ist ein dynamischer Gleichgewichtszustand, d.h., zwei gegenläufige Prozesse verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit, sodass nach außen hin kein Stoffumsatz mehr beobachtet wird. Mit anderen Worten die Produktbildung (*Hinreaktion*) läuft genauso schnell ab wie der Produktzerfall (*Rückreaktion*). Im Gleichgewichtszustand ändern sich die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer nicht mehr (siehe ► Kap. 1.10).

Der Zustand des Chemischen Gleichgewichts einer Reaktion kann mithilfe des **Massenwirkungsgesetzes** beschrieben werden. Die daraus resultierende **Gleichgewichtskonstante** (K) gibt einen Hinweis auf das Ausmaß des chemischen Prozesses und damit auf die Ausbeute. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf einen chemischen Prozess erlaubt quantitative Aussagen über diesen Prozess zu machen. Ist $K > 1$ überwiegen im Gleichgewichtszustand die Produkte, ist $K < 1$ dominieren die Edukte. Da die Gleichgewichtskonstante von Reaktionsparametern wie Druck (p) und Temperatur (T) abhängt, kann die Lage des Gleichgewichts mithilfe des **Le Chatelier-Prinzips** (*Prinzip vom kleinsten Zwang*) zu Gunsten der Produktbildung verändert („verschoben“) werden.

Die **Reaktionskinetik** untersucht die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft und beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden mithilfe von *Zeitgesetzen* oder *Geschwindigkeitsgleichungen* (siehe ► Kap. 1.13).

Einige chemische Reaktionen, die aus thermodynamischer Sicht möglich sind, laufen aber aus kinetischer Sicht extrem langsam ab. Im Extremfall wird kein nennenswerter Stoffumsatz beobachtet. Verantwortlich dafür ist die hohe *Aktivierungsenergie* für den betreffenden Prozess. Unter Aktivierungsenergie versteht man den Mindestbetrag an Energie, der Reaktanden zugeführt werden muss, damit sie miteinander reagieren. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder durch den Einsatz von **Katalysatoren** lassen sich chemische Reaktionen beschleunigen. Durch den Einsatz von Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie des betreffenden Vorgangs herabgesetzt.

1.0.1.2 Die chemische Reaktionsgleichung

Zur verkürzten Darstellung chemischer Reaktionen benutzt man sogenannte Reaktionsgleichungen. Es sind Gleichungen, in denen Stoffe durch Summenformeln oder Strukturformeln wiedergegeben werden und die Edukte (Ausgangsstoffe, Startmaterialien, Reaktanden) durch einen *Reaktionspfeil* ($\rightarrow$) von den Produkten getrennt sind. Edukte stehen auf der linken und die Produkte auf der rechten Seite des Reaktionspfeils und die Spitze des Pfeils zeigt in die Richtung, in welche die Reaktion abläuft.

Das Entstehen einer korrekten chemischen Reaktionsgleichung soll stufenweise an folgendem Fällungsvorgang entwickelt werden: Gelöste Arsenige Säure [H_3AsO_3] wandelt sich beim Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff [H_2S] in schwer

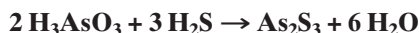
lösliches Arsen(III)-sulfid $[\text{As}_2\text{S}_3]$ und Wasser $[\text{H}_2\text{O}]$ um. In einer *Wortgleichung* stellt sich dieser Vorgang wie folgt dar:

Arsenige Säure + Schwefelwasserstoff $\rightarrow$ Arsen(III)-sulfid + Wasser

Berücksichtigt man, dass in der Chemie Elemente durch ein *Elementsymbol* und Moleküle durch eine *Summenformel* wiedergegeben werden, so kann dieser Prozess auch mit einer *Formelgleichung* formuliert werden, wobei die *Anzahl der Atome* als Index an das betreffende Elementsymbol geschrieben wird:



Wie nachfolgend in den Erhaltungssätzen dargelegt wird, gilt für chemische Reaktionen das Gesetz von der Erhaltung der Elemente und der Erhaltung der Masse (siehe ► Kap. 1.0.2). Das bedeutet, dass auf beiden Seiten des Reaktionspfeils die gleiche Anzahl und Art von Atomen stehen muss. Damit Reaktionsgleichungen stöchiometrisch ausgeglichen sind, müssen deshalb die Reaktionsteilnehmer mit den entsprechenden *Stöchiometriezahlen* versehen werden. Diese Zahlen sind in der Regel ganzzahlig und möglichst klein, wobei im Allgemeinen die Zahl Eins *nicht* geschrieben wird. Somit lautet die korrekte Reaktionsgleichung für die Fällung von Arsen(III)-sulfid:

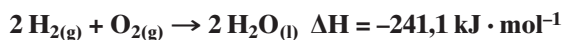


Bezüglich des Reaktionspfeils ist auszuführen, dass ein einfacher Pfeil ($\rightarrow$) für eine weitgehend einseitig (irreversibel) verlaufende Reaktion steht und die Spitze des Pfeils in Richtung auf die Produkte hin zeigt. Bei Gleichgewichtsreaktionen (reversibler Verlauf) werden Doppelpfeile ($\rightleftharpoons$) genutzt, die in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Mehrere Reaktionspfeile hintereinander ($\rightarrow \rightarrow \rightarrow$) weisen auf einen mehrstufigen Prozess hin.

Entstehende gasförmige Produkte ($\uparrow$) oder schwer lösliche Niederschläge ($\downarrow$) können ebenfalls mit Pfeilen kenntlich gemacht werden. Über den Reaktionspfeil schreibt man häufig die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) oder den eingesetzten Katalysator. Auch können *kleine Moleküle* wie Wasser (H_2O) oder Kohlendioxid (CO_2) auf den Reaktionspfeil (für Edukte) oder darunter (für Produkte) mit einem Vorzeichen versehen (+ für Edukte bzw. – für Produkte) angezeigt werden. Ein Delta-Zeichen (Δ) auf dem Reaktionspfeil gibt an, dass das Reaktionsgemisch erhitzt wurde.

Weiterhin kann man in den Reaktionsgleichungen zur Verdeutlichung des Reaktionsgeschehens in runden Klammern Hinweise auf die Aggregatzustände oder Lösungszustände der Reaktanden geben. Folgende *Abkürzungen* sind gebräuchlich: **g** für *gasförmig* (engl.: gaseous) – **l** für *flüssig* (engl.: liquid) – **s** für *fest* (engl.: solid) – **aq** für „in Wasser gelöst“ (engl.: aqueous)

Thermodynamische Daten wie beispielsweise die Reaktionsenthalpie (ΔH) werden mit einem entsprechenden Vorzeichen (+ für endotherm, – für exotherm) versehen auf die Produktseite geschrieben (siehe ► Kap. 1.9.2). Daher kann die Reaktionsgleichung für die exotherme Bildung von Wasser aus den Elementen (*Knallgasreaktion*) wie folgt formuliert werden:



1.0.2 Erhaltungssätze bei chemischen Reaktionen

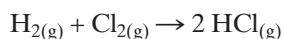
1.0.2.1 Dalton Atomhypothese

Die Dalton Atomhypothese ist eine sehr frühe Vorstellung über den Bau der Materie und heute nicht mehr in allen Einzelheiten gültig. Sie vermittelt jedoch ein gutes Verständnis für die nachfolgend zu besprechenden Erhaltungssätze bei chemischen Reaktion. Nach Dalton:

- besteht jeder Stoff aus **Atomen**, die sich chemisch nicht weiter teilen lassen (griechisch: *atomos* = unteilbar) und in chemischen Reaktionen weder vernichtet noch erzeugt werden können,
- gibt es so viele Atomsorten wie es Elemente gibt. Derzeit sind **118 Elemente** und somit 118 Atomsorten bekannt,
- sind alle Atome desselben Elements untereinander gleich; sie besitzen das gleiche Volumen (Größe, Radius) und die gleiche Masse. Folglich unterscheiden sich Atome verschiedener Elemente in ihrem Volumen und ihrer Masse (siehe ► Kap. 1.1),
- werden bei chemischen Reaktionen die Atome der Edukte neu zu Produkten angeordnet, wobei sie in einem ganz bestimmten Zahlenverhältnis miteinander verknüpft werden. Mit anderen Worten, bei chemischen Reaktionen behalten die Atome ihre Individualität bei, sie gruppieren sich lediglich um,
- bestehen Verbindungen wie Ammoniak (NH_3) auch aus Atomen, die Atome sind aber zu einem neuen, stabilen Teilchen, **Molekül** genannt, angeordnet. Das kleinste Teilchen einer Verbindung (Substanz, Stoff) sind daher Moleküle, die aus *mindestens zwei verschiedenen* Atomsorten bestehen. Demgegenüber ist jedes Stickstoffmolekül (N_2) aus *zwei gleichen* Stickatomen aufgebaut. Daher ist Stickstoff ein Element und keine Verbindung.

1.0.2.2 Satz von Avogadro

Avogadro fand heraus, dass sich bei Reaktionen zwischen Gasen ganzzahlige Volumenverhältnisse zwischen den Edukten und Produkten einstellen. Beispielsweise reagiert eine Volumenteil Wasserstoff (H_2) mit einem Volumenteil Chlor (Cl_2) zu zwei Volumenteilen Chlorwasserstoff:



Dies führt zur Folgerung, dass gleiche Volumina aller Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Teilchen enthalten, unabhängig davon, ob das Gas aus Atomen (Edelgas) oder Molekülen (O_2 , CO , CO_2) besteht. Dies führte ihn dann zum **Molbegriff** und zur **Avogadro-Konstanten** ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) (siehe ► Kap. 1.1.1.6).

Die *Stoffmenge* (n), die aus $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) besteht, wird als **1 Mol** bezeichnet und der Quotient aus Stoffmenge und Volumen (n/V) einer Lösung wird *Konzentration* (c) der betreffenden Lösung genannt (siehe ► Kap. 1.8.7.3). Stoffmenge (n) und Konzentration (c) sind die grundlegenden Angaben für stöchiometrische Berechnungen.

1.0.2.3 Gesetz von der Erhaltung der Elemente

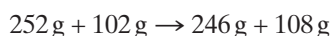
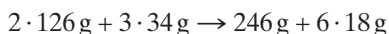
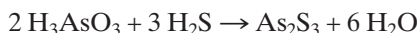
Edukte und Produkte enthalten dieselben Elemente und die gleiche Anzahl von Atomen. Es können bei chemischen Reaktionen keine Elemente neu entstehen oder verschwinden. Daher kann zum Beispiel Gold aus einem nicht-goldhaltigen Material *nicht* auf chemischem Wege hergestellt werden (Absage an die Alchemie!).

Derzeit sind 118 Elemente bekannt. Ihre Elementsymbole sind zusammen mit den Ordnungszahlen und den relativen Atommassen im Anhang aufgelistet.

1.0.2.4 Gesetz von der Erhaltung der Masse

Die Summe der Massen der Edukte ist gleich der Summe der Massen der Produkte. Dies ist eine Folge des Befundes, dass bei chemischen Reaktionen keine neuen Atome entstehen können noch vorhandene Atome verloren gehen.

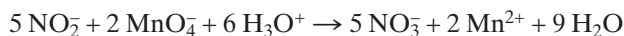
Daher kann für die Fällung von Arsen(III)-sulfid, bei der entsprechend dem stöchiometrischen Umsatz 2 Mol Arsenige Säure mit 3 Mol Schwefelwasserstoff reagieren, folgende Massenbilanz erstellt werden, wonach aus 354 g an Edukten auch wieder 354 g an Produkten entstehen:



Somit kann hinsichtlich der *Stöchiometrie* dieser Reaktion auch formuliert werden, dass 252 g Arsenige Säure mit 102 g Schwefelwasserstoff bei kompletten Stoffumsatz zu 246 g Arsen(III)-sulfid und 108 g Wasser reagieren.

1.0.2.5 Prinzip der Elektroneutralität

Bei chemischen Reaktionen können Ladungen weder vernichtet noch aus dem Nichts erzeugt werden. Die Summe aller Ladungen auf der Eduktseite entspricht der Summe aller Ladungen auf der Produktseite, wobei die jeweiligen Ladungen als Exponenten an das betreffende Elementsymbol geschrieben werden. Dies ist von Bedeutung für die korrekte Formulierung von *Ionengleichungen*, wie beispielsweise die Oxidation von Nitrit-Ionen (NO_2^-) zu Nitrat-Ionen (NO_3^-) mit Permanganat (MnO_4^-) in saurer Lösung (H_3O^+), wobei Permanganat zu Mangan(II)-Ionen (Mn^{2+}) reduziert wird (siehe auch ► Kap. 1.12.1.5):



Diese Ionengleichung kann auch als *Stoffgleichung* formuliert werden:

**1.0.2.6 Gesetz der konstanten Proportionen**

Dieses Gesetz besagt, dass das Massenverhältnis von Elementen in einer chemischen Verbindung konstant ist. Mit anderen Worten, chemische Verbindungen enthalten die Elemente in einem unveränderlichen, für die jeweilige Substanz charakteristischen Zahlenverhältnis. Ein *Wassermolekül* (H_2O) besteht immer aus zwei Wasserstoffatomen (H) und aus einem Sauerstoffatom (O).

1.0.2.7 Gesetz der multiplen (vielfachen) Proportionen

Danach können Elemente mit anderen Elementen zu unterschiedlichen Verbindungen zusammentreten, die Massenverhältnisse stehen aber immer in einem konstanten Zahlenverhältnis. Zum Beispiel bilden Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) mehrere Oxide unterschiedlicher Zusammensetzung (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5), aber jedes Stickstoffdioxid-Molekül (NO_2) besteht immer aus einem Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen.

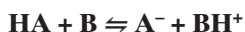
1.0.3 Einteilung chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen lassen sich einteilen nach:

- dem Aggregatzustand der Reaktanden, z.B. Reaktionen in der Gasphase, in Lösung oder an Feststoffoberflächen,
- der Art der daran beteiligten Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen),
- dem gemeinsamen Reaktionsprinzip, das nachfolgend zur Klassifizierung chemischer Reaktionen bevorzugt behandelt wird.

1.0.3.1 Säure-Base-Reaktionen

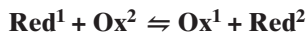
Säure-Base-Reaktion sind – sofern man die Definitionen von Säuren und Basen nach *Brönsted* zugrunde legt – Reaktionen, bei denen Protonen (H^+) von einem Molekül auf ein anderes übertragen werden. Solche *Protonenübertragungsreaktionen* werden auch als *Protolysen* bezeichnet (siehe ► Kap. 1.10).



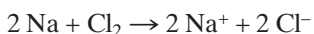
Bei diesen Reaktionen gibt immer die Säure (HA) als *Protonendonator* das Proton an die Base (B) ab, die als *Protonenakzeptor* fungiert. Durch die Protolyse geht die Säure in ihre korrespondierende Base (A^-) und die Base in ihre korrespondierende Säure (BH^+) über. Säure-Base-Reaktionen sind mit hoher Geschwindigkeit ablaufende *reversible* Prozesse.

1.0.3.2 Redoxreaktionen

Redoxreaktionen beruhen auf *Elektronenübertragungen* (e^-) und setzen sich zusammen aus dem Teilprozess der **Oxidation** (*Elektronenabgabe*) und dem Teilprozess der **Reduktion** (*Elektronenaufnahme*), die *stets* miteinander gekoppelt sind. Als Edukte dienen ein **Reduktionsmittel** (Red) als *Elektronendonator* und ein **Oxidationsmittel** (Ox) als *Elektronenakzeptor*. Bei Redoxreaktionen wird das Reduktionsmittel (Red^1) oxidiert (zu Ox^1) und das Oxidationsmittel (Ox^2) wird reduziert (zu Red^2), sodass sich solche Prozesse in allgemeiner Form wie folgt darstellen lassen (siehe ► Kap. 1.12):



Beispielsweise werden beim Überleiten von Chlorgas (Cl_2) über metallisches Natrium (Na) zu Natriumchlorid (Na^+Cl^-), die Natriumatome (Na) zu Natrium-Ionen (Na^+) oxidiert und die Chloratome (Cl) zu Chlorid-Ionen (Cl^-) reduziert.



Eine technische wichtige Klasse von Redoxreaktionen sind *elektrochemische Prozesse*. Bei *Elektrolysen* dienen die Elektronen des elektrischen Stroms als Reduktionsmittel. Viele Redoxreaktionen sind gehemmt und bedürfen einer Katalyse. Redoxreaktionen, an denen Sauerstoff als Reaktand beteiligt ist, werden auch als *Verbrennungsprozesse* bezeichnet.

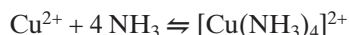
1.0.3.3 Komplexbildungsreaktionen

Hier reagieren mehrere Liganden (L) mit einem Zentralatom (Z) zu einem Komplex. Das Zentralatom kann zum Beispiel ein Metallatom oder eine Metallkation sein.

Bei der Komplexbildung stellen die Liganden als Lewis-Base ein Elektronenpaar einem Zentralatom als Lewis-Säure für eine kovalente Bindung (*koordinative Bindung*) zur Verfügung. Der Ligand fungiert somit als *Elektronenpaardonator* und das Zentralatom als *Elektronenpaarakzeptor*. Die Komplexbildung kann durch folgende allgemeine Reaktionsgleichung beschrieben werden (siehe ► Kap. 1.5):



Zum Beispiel reagieren Kupfer(II)-Ionen (Cu^{2+}) mit vier Ammoniak-Molekülen (NH_3) als Elektronenpaardonator zum tiefblauen Tetramminkupfer(II)-Komplex. Das komplexe Ion wird in eckige Klammern geschrieben.



Viele Komplexe sind charakteristisch gefärbt und ihre Bildung dient zum analytischen Nachweis zahlreicher Metallionen.

1.0.3.4 Fällungsreaktionen

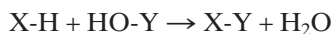
Als *Fällung* bezeichnet man einen Vorgang, bei dem zuvor gelöste Teilchen in eine schwer lösliche Verbindung übergeführt werden, die als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Die Bildung unlöslicher Salze, ist eine wichtige chemische Reaktion zum Nachweis von positiv geladenen (Kationen) oder negativ geladenen Teilchen (Anionen). Zur Quantifizierung des Fällungsvorganges kann das **Löslichkeitsprodukt** einer Verbindung dienen (siehe ► Kap. 1.10.4.2).

1.0.3.5 Sonstige Reaktionen

Zum Ablauf von Substitutionen, Additionen, Eliminierungen oder von Umlagerungen siehe Ehlers, **Chemie II**, ► Kap. 3.2.

Als *Hydrolysen* bezeichnet man chemische Reaktionen, bei denen eine Bindungsspaltung durch Wassermoleküle erfolgt. Demzufolge ist eine *Solvolyse* eine Reaktion, bei der eine Bindungsspaltung durch das verwendete Lösungsmittel eintritt.

Wenn zwei Moleküle unter Abspaltung eines kleineren Moleküls, wie z.B. Wasser, zu einem einzigen Molekül zusammentreten, so bezeichnet man diesen Vorgang als *Kondensationsreaktion*.



Die Bildung von Proteinen (Eiweißmolekülen) aus verschiedenen Aminosäuren ist ein solcher Kondensationsprozess.

1.0.4 Verlauf chemischer Reaktionen

Reaktionen können bezüglich der Produktbildung unterteilt werden in:

- **reversible** (umkehrbare) **Reaktionen**, bei denen unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Produktbildung (Hinreaktion) und der Produktzerfall (Rückreaktion) gleichzeitig ablaufen können,
- **irreversible** (einseitig verlaufende) **Reaktionen**, bei denen unter den gewählten Bedingungen nur eine Produktbildung erfolgt. Das heißt nicht, dass die Produkte nicht wieder zu den Edukten umgewandelt werden können, jedoch sind dann andere Reaktionsbedingungen zu wählen.

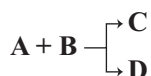
Weiterhin kann man unterscheiden zwischen **einstufigen** und **mehrstufigen** (gekoppelte) **Reaktionen**.



Mehrstufige Reaktionen sind eine Abfolge einzelner Reaktionsschritte (*Folgereaktion*); sie verlaufen über *Zwischenprodukte*. Häufig bezeichnet man aber einen Stoff nur deshalb als Zwischenprodukt, weil er während der real ablaufenden Reaktion nicht isoliert wird.

Mehrstufige Reaktionen setzen sich aus mehreren Teilschritten, sogenannten Elementarreaktionen, zusammen. Als **Elementarreaktion** bezeichnet den kleinsten Abschnitt, in den ein chemischer Prozess unterteilt werden kann. Die Abfolge der Elementarreaktionen charakterisiert den **Reaktionsmechanismus** der Gesamtreaktion.

Ein und dieselben Edukte können unter den gewählten Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten reagieren. Werden die verschiedenen Produkte in stark unterschiedlicher Quantität gebildet, so spricht man auch von der **Hauptreaktion** (erwünschte Reaktion) und der **Nebenreaktion** (unerwünschte Reaktion).



Da aus den Edukten (A und B) unter den gleichen Reaktionsbedingungen, sowohl das Produkt (C) als auch das Produkt (D) nebeneinander gebildet werden, verwendet man für diesen Reaktionsablauf auch Begriffe wie *Parallelreaktionen*, *Simultanreaktionen* oder *Konkurrenzreaktionen*. Dabei kann durch kinetische oder thermodynamische **Kontrolle der Reaktion** der Reaktionsverlauf in eine bevorzugte Richtung gelenkt werden (siehe ► Kap. 1.13.4.3).

1.1 Atombau

1.1.1 Aufbau der Atome

1.1.1.1 Protonen, Neutronen, Elektronen

Als **Atom** bezeichnet man den kleinsten Baustein einer Elements oder einer Verbindung, der sich mit chemischen Methoden nicht weiter zerlegen lässt. Mit Ausnahme des Wasserstoffatoms konnten **Elektronen**, **Protonen** und **Neutronen** als *Elementarteilchen* aller Atome nachgewiesen werden. Dagegen besteht das *Wasserstoffatom* nur aus einem Proton und einem Elektron [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 6, 9, 12, 165**].

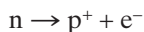
Elektronen (e^-) tragen eine **negative Elementarladung**, während **Protonen** (p^+) **positiv** geladen sind. **Neutronen** (n) besitzen keine elektrische Ladung. Daher werden Neutronen – im Gegensatz zu Elektronen und Protonen – auch *nicht* in einem elektrischen oder magnetischen Feld beschleunigt. Ein *elektrisch neutrales* Atom enthält ebenso viele Protonen (positive Elementarladungen) wie Elektronen (negative Elementarladungen) [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 5, 9, 12, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 164, 165, 170, 202**].

Die **Elementarladung** (e) ist definiert als Quotient aus der **Faraday-Konstanten** (F) und der **Avogadro-Konstanten** (N_A) [siehe auch ► Kap. 1.1.1.6 und **MC-Fragen Nr. 17–21**]:

Elementarladung	= Faraday-Konstante/Avogadro-Konstante
e	= F/N_A
	= $1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s (Coulomb)}$

Protonen und **Neutronen** haben näherungsweise die **relative Masse** 1 u. Ihre Masse ist etwa 1836mal größer als die eines Elektrons. Eine **Atommasseneinheit** (u) beträgt $1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ [siehe hierzu ► Kap. 1.1.1.5 und **MC-Frage Nr. 11**].

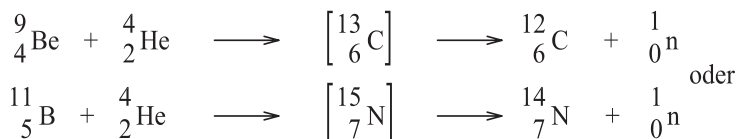
Neutronen scheinen nur als Bestandteil von Atomkernen stabil zu sein. Freie Neutronen wandeln sich mit einer Halbwertszeit von ca. 13 min in ein Elektron und ein Proton um [vgl. **MC-Frage Nr. 7**]:



□ **Tab.1.1 Masse und Ladung von Elementarteilchen**

Elementarteilchen	Relative Atommasse	Masse (in g)	Elektr. Ladung	Aufenthalt
Elektron	0,000549 u	$0,9117 \cdot 10^{-27}$	$-e$	Hülle
Proton	1,007276 u	$1,6726 \cdot 10^{-24}$	$+e$	Kern
Neutron	1,008665 u	$1,6749 \cdot 10^{-24}$	Neutral	Kern

Freie Neutronen entstehen in Kernspaltungsreaktoren beim Bestrahlen leichterer Elemente [Li, Be oder B] mit α -Teilchen sowie bei der Spaltung des Uranisotops ^{235}U [siehe ► Kap. 1.1.3.6 und **MC-Fragen Nr. 10, 115**].



Freie **Elektronen** können bei hohen Temperaturen als *Kathodenstrahlen* aus einer metallischen Glühkathode austreten; sie werden in Feldrichtung (in Richtung Anode) beschleunigt. Ein Elektron besitzt dann die kinetische Energie von 1 *Elektronenvolt* (eV) [$1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$], wenn es in einem elektrischen Feld der Spannung 1 Volt (V) beschleunigt wurde [vgl. **MC-Fragen Nr. 16, 21**].

In □Tab. 1.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der genannten Elementarteilchen nochmals aufgelistet [vgl. **MC-Fragen Nr. 4, 7, 8, 12, 15, 32–34**].

Zu erwähnen ist, dass man neben Elektronen, Protonen und Neutronen noch eine Reihe weiterer Elementarteilchen (Bosonen, Leptonen, Mesonen, Pionen, Quarks u.a.) kennt (siehe hierzu Lehrbücher der Physik). Sie sind für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Elementarteilchen	:	Protonen Neutronen Elektronen	}	Nucleonen
-------------------	---	---	---	-----------

1.1.1.2 Rutherford-Modell

Aufgrund der Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen dünner Metallfolien mit α -Teilchen entwickelte Rutherford folgendes Atommodell: Im Zentrum eines Atoms befindet sich der **positiv geladene Atomkern**, der aus **Protonen** und den geringfügig schwereren **Neutronen** besteht. Diese Kernbausteine werden auch als **Nucleonen** bezeichnet.

Der Atomkern enthält den größten Teil (99,95 bis 99,98%) der Masse eines Atoms. Ihn umgibt die lockere, **negativ geladene Atomhülle**. Sie besteht aus den **Elektronen**, die sich in ständiger Bewegung befinden. Die Elektronen nehmen fast das gesamte **Volumen** des Atoms ein, das in der Größenordnung von 10^{-29} m^3 liegt [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 6, 8, 165, 169, 202**].

Der **Radius eines Atoms** beträgt ungefähr 10^{-10} m (0,1 nm = 100 pm), der **Radius des Atomkerns** etwa 10^{-15} m (1 fm) [vgl. MC-Fragen Nr. 29–31].

Ein Atom besteht aus Elektronen, Protonen und Neutronen. Protonen und Neutronen befinden sich im positiv geladenen Atomkern, der praktisch die Gesamtmasse des Atoms in sich vereint. Den Kern umgibt eine lockere Hülle mit einer konkreten Anzahl negativ geladener Elektronen.

Die Struktur des Atomkerns ist für Fragen der atomaren Stabilität, der Radioaktivität usw. von Bedeutung. Sie hat hingegen – mit Ausnahme des sog. *Isotopeneffektes* (siehe ► Kap. 1.1.2.2) – nur einen geringen Einfluss auf das chemische Verhalten der Atome. Die *chemischen Eigenschaften* von Atomen und den aus ihnen aufgebauten Molekülen werden ausschließlich durch die *Struktur der Elektronenhülle* bestimmt.

1.1.1.3 Kernkräfte, Massendefekt

Starke Kräfte (starke Wechselwirkungen), die nur über kurze Distanzen von etwa 10^{-13} cm wirksam sind, verursachen den Zusammenhalt der Kernbausteine. Zum tieferen Verständnis dieser Kräfte wird auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

Diesen sehr starken Kernkräften entspricht eine hohe nucleare Bindungsenergie, die beim Aufbau eines Kerns aus seinen Nucleonen frei wird. Diese Energie zeigt sich im sog. **Massendefekt**, d. h. in der Tatsache, dass die Summe der Einzelmassen aller Nucleonen eines bestimmten Atomkerns größer ist als die betreffende Kernmasse. Mit anderen Worten, beim Zusammentritt von Protonen und Neutronen zu einem Atomkern geht dem System eine der freiwerdenden **Bindungsenergie** äquivalente Masse verloren.

Der Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Atomkerns und dem Massendefekt ist nach **Einstein** gegeben durch:

$$E = \Delta m \cdot c^2$$

E	=	Energie
Δm	=	Massendefekt
c	=	Lichtgeschwindigkeit

Beispielsweise berechnet sich der Massendefekt für einen *Heliumkern* wie folgt [vgl. MC-Fragen Nr. 3, 6]:

Masse von 2 Protonen:	$2 \cdot 1,00728 \text{ u} = 2,01456 \text{ u} = 3,34530 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse von 2 Neutronen:	$2 \cdot 1,00867 \text{ u} = 2,01734 \text{ u} = 3,34990 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Summe der Einzelmassen:	$4,03190 \text{ u} = 6,69520 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse des Heliumkerns:	$4,00260 \text{ u} = 6,64480 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Massendefekt (Δm):	$0,02930 \text{ u} = 0,05040 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Dieser Massenverlust macht etwa 0,8 % der Masse des Heliumkerns aus und entspricht nach der Einsteinschen Gleichung einer molaren Bindungsenergie des Heliumkerns von etwa $-28 \cdot 10^{11}$ Joule/mol. Das Minuszeichen bedeutet, dass dieser Energiebetrag bei der Bildung des Atomkerns aus seinen Nucleonen frei wird (siehe hierzu ► Kap. 1.9.2).

1.1.1.4 Elemente, Elementsymbole (Atomsymbole)

Unter einem Element versteht man einen Stoff, dessen Atome die gleiche Kernladung (Protonenzahl) besitzen.

Jedes chemische Element ist somit durch die Anzahl der Protonen in seinem Atomkern *eindeutig* charakterisiert. Diese Zahl wird **Kernladungszahl** (Z) genannt. Sie entspricht auch der **Ordnungszahl** des betreffenden Elements im Periodensystem (siehe ► Kap. 1.2.1). Darüber hinaus entspricht in einem ungeladenen (elektrisch neutralen) Atom die Anzahl der Protonen im Atomkern der Anzahl Elektronen in der Atomhülle [vgl. **MC-Fragen Nr. 5, 40, 43**].

Kernladungszahl = Anzahl der Protonen = Anzahl der Elektronen = Ordnungszahl

Da die Masse eines Protons und die eines Neutrons etwa eine atomare Masseneinheit betragen, ist die Differenz aus der **Massenzahl (Nucleonenzahl)** (A) und der Kernladungszahl (Z) gleich der Anzahl (N) der im Kern befindlichen Neutronen [vgl. **MC-Frage Nr. 1302**].

Massenzahl = Kernladungszahl + Neutronenzahl
 $A = Z + N$

Zur abgekürzten Darstellung eines bestimmten Atomkerns schreibt man nun links oberhalb des betreffenden Elementsymbols seine Massenzahl und links unten seine Protonenzahl (Ordnungszahl) [vgl. **MC-Fragen Nr. 41, 43–46**].

Massenzahl	Elementsymbol	z.B.	$^{12}_6\text{C}$,	$^{14}_7\text{N}$,	$^{70}_{50}\text{Sn}$,	$^{238}_{92}\text{U}$
Ordnungszahl						

Berücksichtigt man, dass Atome Elektronen aufnehmen oder abgeben können und dabei in negativ bzw. positiv geladene **Ionen** übergehen, und dass **Moleküle** auch mehrere Atome des gleichen Elements enthalten können, so ist eine vollständige Charakterisierung wie folgt möglich [vgl. **MC-Frage Nr. 42**]:

Massenzahl	Elementsymbol	Ladung(szahl)	z.B.	$^{16}_8\text{O}^{2-}$
Ordnungszahl		Atomzahl		$^{16}_8\text{O}^{2-}$

Elektrisch geladene Teilchen, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen, nennt man Ionen. Ihre Ladung ergibt sich aus der Summe der positiven Ladungen der Protonen und der negativen Ladungen der Elektronen.

1.1.1.5 Relative Atommassen

Die **Masse von Atomen** ist extrem klein und bewegt sich in der Größenordnung von 10^{-24} bis 10^{-22} g (10^{-27} – 10^{-25} kg) [vgl. MC-Fragen Nr. 35, 36].

Da sich bei der Verwendung der Einheit „Gramm“ bzw. „Kilogramm“ für die atomaren Massen sehr kleine, unhandliche Zahlenwerte ergeben, hat man die **relative Atommasseneinheit (u)** eingeführt.

Bezugsgröße für die Masse eines Atoms ist die **Masse des ^{12}C -Nuclids**, die man willkürlich zu 12 Einheiten [**12 u**] festgelegt hat [vgl. MC-Fragen Nr. 37–39, 1621].

$$\begin{aligned} 1\text{ u} &= 1/12 \text{ der Masse des } ^{12}\text{C}\text{-Nuclids} \\ &= 1 \text{ g}/N_{\text{A}} = 1 \text{ g}/6,022141 \cdot 10^{23} \\ &= 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die relative Masse eines bestimmten Atoms ist dann das Vielfache des zwölften Teils der Masse des Kohlenstoffnuclids ^{12}C bzw. das Vielfache der Atommasseneinheit (u).

Daraus errechnet sich z. B.

- die Atommasse von Wasserstoff zu:

$$\begin{aligned} A_{\text{H}} &= 1,0079 \text{ u} = 1,0079 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ &= 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$
- die Atommasse von Sauerstoff zu:

$$\begin{aligned} A_{\text{O}} &= 15,9994 \text{ u} = 15,9994 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ &= 2,658 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,658 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die meisten in der Natur vorkommenden Elemente sind jedoch *Isotopengemische* (siehe ► Kap. 1.1.2.1) und ihre Atommasse hängt von der Isotopenzusammensetzung ab, die bei natürlichen Elementen einen konstanten Wert besitzt. Die **mittlere Atommasse** eines Elements ergibt sich dann aus den Massen seiner Isotope unter Berücksichtigung ihrer relativen Häufigkeit.

- Zum Beispiel besteht das Element **Kohlenstoff** aus den Nucliden ^{12}C und ^{13}C und einem nicht ins Gewicht fallenden Anteil an ^{14}C .

$$\begin{aligned} 98,892\% \text{ } ^{12}\text{C}\text{-Isotop mit einer Masse von } 12,0000 \text{ u} &= 11,8671 \text{ u} \\ 1,108\% \text{ } ^{13}\text{C}\text{-Isotop mit einer Masse von } 13,0034 \text{ u} &= 0,1441 \text{ u} \end{aligned}$$

Die mittlere Atommasse des C-Atoms beträgt somit **12,0112 u** oder

$$12,0112 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,995 \cdot 10^{-23} \text{ g} \text{ [MC-Frage Nr. 35].}$$

In der Chemie rechnet man unter Weglassen der Einheit ausschließlich mit **relativen Atommassen (A_{r})**, die in atomaren Einheiten (u) ausgedrückt sind. Man rechnet also mit den Zahlenwerten 1,0079 für Wasserstoff, 15,9994 für Sauerstoff, 12,0112 für Kohlenstoff, 22,9898 für Natrium usw.

Die Masse (m) eines Atoms kann auch in **Dalton (Da)** ausgedrückt werden. 1 Dalton entspricht der Masse des Wasserstoffatoms (1 Da = 1,00785 u).

1.1.1.6 Mol-Begriff, Avogadro Zahl, Molekülmassen

Grundsätzlich gilt, dass in den Mengen verschiedener Elemente, die zahlenmäßig der *Atommasse* in *Gramm* entsprechen, immer die gleiche Anzahl von Atomen enthalten sind.

Zum Beispiel sind in 15,9994 g Sauerstoff(atome) ebenso viele Teilchen vorhanden wie Natriumatome in 22,9898 g Natrium oder Heliumatome in 4,003 g Heliumgas.

Diese Zahl wird als **Avogadro-Konstante (N_A)** bezeichnet. Sie ist gleich dem Quotienten aus der Faraday-Konstante (F) und der Elementarladung (e). Ihr von äußeren Bedingungen unabhängiger Zahlenwert beträgt [vgl. **MC-Fragen Nr. 47, 48, 54**]:

$$N_A = F/e = 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

Die Avogadro-Zahl lässt sich experimentell aus elektroanalytischen oder kristallographischen Daten, aus der kinetischen Gastheorie, aus der Brownschen Bewegung oder aus Sedimentationsgleichgewichten ermitteln. Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit bietet der radioaktive Zerfall.

Mithilfe der Avogadroschen Zahl (N_A) berechnet sich die **Stoffmenge** (n) eines Elements oder einer Verbindung aus der Anzahl (N) der Teilchen des betreffenden Stoffes zu:

$$n = \text{Zahl der Teilchen} / \text{Avogadro-Zahl} = N / N_A$$

Die Stoffmenge, die aus $6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) besteht, wird als **ein Mol** bezeichnet. Das Mol zählt zu den SI-Basiseinheiten (SI-Symbol: **mol**). Die Masse eines Mols wird **molare Masse** (oder Molmasse) genannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 48, 49, 53, 54**].

1 Mol = $6,022141 \cdot 10^{23}$ elementare Einheiten

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie in 12 g des Nuclids ^{12}C vorhanden sind. Verschiedenartige Substanzen enthalten pro Mol jeweils die gleiche Anzahl von elementaren Einheiten.

Elementare Einheiten sind Elektronen, Protonen, Neutronen, Atome, Ionen oder Moleküle.

Bei Elektrolyten muss für die Berechnung der Teilchenzahl die elektrolytische Dissoziation der Substanz berücksichtigt werden. So sind zum Beispiel in 0,1 Mol Natriumchlorid (NaCl) insgesamt $1,2 \cdot 10^{23}$ elementare Einheiten (Ionen) vorhanden [vgl. **MC-Frage Nr. 52**]:

$$0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ Na}^+\text{-Ionen} + 0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ Cl}^-\text{-Ionen}$$

Bei Mengenangaben in Mol muss stets ausgeführt werden, um welche Teilchen es sich handelt. Beispielsweise enthält 1 Mol Chloratome $6,022141 \cdot 10^{23}$ Cl-Atome und besitzt eine Masse von 35,453 g. Demgegenüber enthält 1 Mol Chlor $6,022141 \cdot 10^{23}$ Cl_2 -Moleküle und hat die Masse 70,906 g.

Bei molekularen Substanzen ergibt sich die **relative Molekülmasse** (M_r) aus der Summe der relativen Atommassen (A_r) aller das Molekül aufbauenden Atome. Daher enthalten zum Beispiel 18 g Wasser [H_2O] ebenso viele Moleküle wie 78 g Benzol [C_6H_6] [vgl. **MC-Frage Nr. 51**].

Die **Stoffmenge** $n(X)$ (in mol) eines beliebigen Stoffes X erhält man, wenn die *Masse des Stoffes* $m(X)$ (in Gramm) durch seine *molare Masse* $M(X)$ (in Gramm/mol) dividiert wird.

$$n(X) \text{ [mol]} = \frac{m(X) \text{ [g]}}{M(X) \text{ [g/mol]}}$$

Stoffmengenangaben beziehen sich immer auf eine bestimmte Substanz, die in runden Klammern nach dem Stoffmengensymbol genannt wird, z.B. durch $n(NH_4Cl)$ für die Stoffmengenangabe von Ammoniumchlorid. Bezüglich weiterer Mengenangaben und Konzentrationsmaße siehe ► Kap. 1.8.7.3 und Ehlers, **Analytik II**, ► Kap. 4.1.

1.1.2 Isotope

1.1.2.1 Reinelemente, Mischelemente

Alle Atome eines Elements haben die gleiche Kernladungszahl (Ordnungszahl). Für einige Elemente existieren jedoch *Atome*, die aufgrund unterschiedlicher Neutronenzahlen *verschiedene Massenzahlen* (unterschiedliche Nucleonenzahlen) aufweisen.

Ein Atom ist erst dann eindeutig charakterisiert, wenn neben seiner Kernladungszahl auch die Anzahl der Neutronen bekannt ist, die in engen Grenzen variieren kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 4, 11, 15, 55, 57–61, 63–77**].

Nuclide gleicher Protonenzahl mit einer unterschiedlichen Anzahl von Neutronen werden als Isotope oder isotope Nuclide bezeichnet. Isotope besitzen unterschiedliche Atommassen (unterschiedliche Massenzahlen).

Über den Kernaufbau einiger wichtiger Elemente informiert ► Tab. 1.2.

Die meisten natürlichen Elemente sind **Mischelemente**, d. h., sie bestehen aus einem Gemisch mehrerer Isotope. Elemente, die nur aus einem einzigen Nuclid aufgebaut sind, werden als **Reinelemente** bezeichnet. Zu den in der *Natur* vorkommenden isotopenreinen Elementen zählen u. a. *Fluor - Natrium - Aluminium - Phosphor - Arsen - Mangan - Gold - Kobalt - Bismut* und *Iod* [vgl. **MC-Frage Nr. 56**].

Element:	Aufbau aus einer einzigen Atomart
Reinelement:	Aufbau aus Kernen gleicher Masse
Mischelement:	Aufbau aus Kernen unterschiedlicher Masse

Isotope haben infolge identischer Protonenzahlen die *gleiche Struktur* in ihren *Elektronenhüllen* und stehen an derselben Stelle im Periodensystem. Da die Elektronenhülle eines Atoms vorrangig dessen *chemische Eigenschaften* bestimmt, verhalten sich

□ Tab.1.2 Kernaufbau ausgewählter Elemente

Atom Nr.	Element	Sym-bol	Kernaufbau n = Neutron p = Proton	Massenzahlen	Natürlich vorkommende Massenzahlen
1	Wasserstoff	H	1 p + 0 bis 2 n	1 bis 3	1,2,3
2	Helium	He	2 p + 1 bis 6 n	3 bis 8	3,4
3	Lithium	Li	3 p + 2 bis 8 n	5 bis 11	6,7
4	Beryllium	Be	4 p + 2 bis 8 n	6 bis 12	9,10
5	Bor	B	5 p + 3 bis 10 n	8 bis 15	10,11
6	Kohlenstoff	C	6 p + 3 bis 10 n	9 bis 16	12,13,14
7	Stickstoff	N	7 p + 5 bis 11 n	12 bis 18	14,15
8	Sauerstoff	O	8 p + 5 bis 12 n	13 bis 20	16,17,18
9	Fluor	F	9 p + 7 bis 13 n	16 bis 22	19
10	Neon	Ne	10 p + 7 bis 14 n	17 bis 24	20,21,22
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
92	Uran	U	92 p + 135 bis 148 n	227 bis 240	234,235,238
93	Neptunium	Np	93 p + 135 bis 148 n	228 bis 241	237
94	Plutonium	Pu	94 p + 138 bis 152 n	232 bis 246	239

die einzelnen Isotope eines Elements chemisch gleichartig. Zu ihrer wirksamen Trennung muss man sich physikalischer Methoden bedienen, deren Trennwirkung auf den unterschiedlichen Massen der Isotope beruht, wie z. B. die bereits 1919 von **Aston** entwickelte **Massenspektrometrie** [vgl. **MC-Frage Nr. 55**].

Jedes Isotop besitzt eine definierte Nucleonenzahl und die meisten dieser Isotope sind stabil. Einige natürlich vorkommende Isotope sind hingegen *instabil* und zerfallen unter Aussendung radioaktiver Strahlen. Man bezeichnet sie daher als *radioaktive Nuclide* oder *Radioisotope* [siehe auch ► Kap. 1.1.3 und **MC-Frage Nr. 86**].

□ Tab. 1.3 gibt Auskunft über die relative Häufigkeit und Stabilität einiger natürlicher Isotope [vgl. **MC-Fragen Nr. 69, 78–84, 163**].

Darüber hinaus kann man heute in Atomreaktoren oder Teilchenbeschleunigern durch Kernumwandlung *künstliche radioaktive Nuclide* in beliebigen Mengen erzeugen. Einige dieser Radioisotope zerfallen in Sekunden, andere besitzen hingegen extrem lange Halbwertszeiten [siehe hierzu ► Kap. 1.1.3.4 sowie **MC-Fragen Nr. 69, 71–73, 163**].

Isobare: Darunter versteht man Atomarten gleicher Masse (Nucleonenzahl) aber unterschiedlicher Kernladung (Protonenzahl). Bei Isobaren handelt es sich also um verschiedene Elemente, die demzufolge auf chemischem Wege voneinander getrennt werden können [vgl. **MC-Frage Nr. 62**].

1.1.2.2 Isotopeneffekte

Aufgrund ihrer identischen Elektronenhüllen zeigen isotope Nuclide eine hohe Übereinstimmung in ihren chemischen Eigenschaften. Graduelle Abweichungen treten dann auf, wenn die Massenunterschiede zwischen den einzelnen Isotopen relativ groß sind. Daher zeigen sich **Isotopeneffekte** vor allem bei den Elementen mit niedrigen Massenzahlen.

■ **Tab.1.3 Eigenschaften in der Natur vorkommender Isotope**

Element	Massenzahl	Symbol	Relative Häufigkeit [%]	Stabilität
Wasserstoff (Deuterium) Tritium)	1	^1H	99,986	Stabil
	2	^2H , D	0,014	Stabil
	3	^3H , T	Spur	Instabil [*]
Kohlenstoff	12	^{12}C	98,892	Stabil
	13	^{13}C	1,108	Stabil
	14	^{14}C	Spur	Instabil [*]
Stickstoff	14	^{14}N	99,635	Stabil
	15	^{15}N	0,365	Stabil
Sauerstoff	16	^{16}O	99,759	Stabil
	17	^{17}O	0,037	Stabil
	18	^{18}O	0,204	Stabil
Chlor	35	^{35}Cl	75,4	Stabil
	37	^{37}Cl	24,6	Stabil

[*] β -Strahler

Besonders stark ausgeprägt sind die **Isotopeneffekte** bei den **Wasserstoffisotopen** ^1H , ^2H (**Deuterium**; Symbol: **D**) und ^3H (**Tritium**; Symbol: **T**) mit einem Massenverhältnis von 1 : 2 : 3. Bei keinem anderen Element ist der Massenunterschied so groß wie beim Wasserstoff. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Isotope des Wasserstoffs bezüglich ihren Reaktionsgeschwindigkeiten oder Dissoziationskonstanten relativ stark voneinander. Die Eigenschaften der Wasserstoffisotope werden im ► Kap. 2.2.2 noch explizit vorgestellt [vgl. **MC-Frage Nr. 69**].

1.1.3 Radioaktiver Zerfall

1.1.3.1 Strahlungsarten natürlicher Zerfallsprozesse, Zerfallsreihen

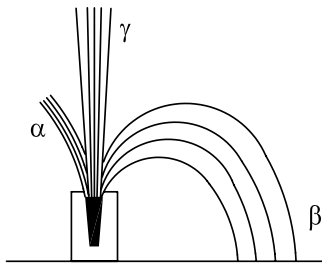
Manche Atomkerne sind nicht stabil. Sie wandeln sich unter Aussendung einer charakteristischen Strahlung in energieärmere, stabilere Kerne um. Diese Erscheinung wird **Radioaktivität** genannt. *Radioaktivität ist somit eine Eigenschaft des Atomkerns.*

Hierbei lassen sich drei Arten von **natürlicher radioaktiver Strahlung** nachweisen [vgl. **MC-Frage Nr. 87**]:

- α -Strahlen
- β -Strahlen
- γ -Strahlen

Die emittierten α -, β - und γ -Strahlen besitzen unterschiedliche Eigenschaften und unterscheiden sich in ihrer [vgl. **MC-Fragen Nr. 121–132**]:

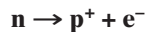
- Ablenkung in einem elektrischen oder magnetischen Feld,
- Reichweite in Luft,
- Fähigkeit, Atome oder Moleküle zu ionisieren,
- Fähigkeit, Materie zu durchdringen.



• Abb.1.1 Ablenkung radioaktiver Strahlen in einem Magnetfeld

α-Strahlen sind **Heliumkerne**, d. h. *doppelt positiv geladene Heliumatome* [Korpuskularstrahlen]. Sie können aufgrund ihrer Ladung und Masse in einem elektrischen und magnetischen Feld abgelenkt werden. Ihre Reichweite in Luft beträgt nur wenige Zentimeter. Sie durchdringen in der Regel nicht einmal Papier. Beim Zusammenstoß mit Luftmolekülen verlieren sie an Geschwindigkeit, fangen zwei Elektronen ein und werden zu Heliumatomen. Aus radioaktiven Substanzen werden sie mit Geschwindigkeiten von 10 000 bis 20 000 km/s emittiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 14, 19, 20, 27, 88, 91, 92, 124, 125, 130, 131**].

β-Strahlen sind ebenfalls Korpuskularstrahlen und bestehen aus **Elektronen**, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 130 000 km/s aus einem Atomkern austreten. Bei der Emission von β-Strahlen wandelt sich im Kern ein Neutron in ein Proton um [vgl. **MC-Fragen Nr. 7, 8, 13, 15, 23, 89, 93, 94, 124, 125, 131, 135**]:



β-Strahlen bewegen sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit; ihre kinetische Energie liegt im Bereich von 0,02–4 MeV [$1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$]. β-Strahlen können ein Aluminiumblech von 1 cm Dicke nicht mehr durchdringen. Aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit besitzen β-Strahlen eine größere Reichweite als α-Strahlen.

γ-Strahlen sind elektromagnetische Strahlen sehr kurzer Wellenlänge von etwa 0,005 nm (5 pm) [extrem kurzwelliges, energiereiches Röntgenlicht]. Sie werden – im Gegensatz zu α- oder β-Strahlen – weder in einem elektrischen noch in einem magnetischen Feld abgelenkt. Die Fähigkeit, Materie zu durchdringen, ist bei den γ-Strahlen am stärksten ausgeprägt [vgl. **MC-Fragen Nr. 90, 102–104, 126, 127**].

Die Aussendung von γ-Strahlen kann gleichzeitig mit der von α- oder β-Strahlen erfolgen. Die γ-Strahlung stellt hierbei den Energiebetrag dar, der beim Kernzerfall frei und nicht als kinetische Energie für die Bewegung der α- und β-Strahlen verbraucht wird.

Die beim Zerfall von radioaktiven Nucliden entstehenden Tochterisotope sind meistens wieder radioaktiv und zerfallen weiter. Man kann drei **natürliche Zerfallsreihen** unterscheiden:

- Uran-Zerfallsreihe, die vom Uran-238 ausgeht,
- Actinium-Zerfallsreihe, ausgehend von Uran-235 sowie die
- Thorium-Zerfallsreihe, die vom ^{232}Th ausgeht.

Alle drei natürlichen Zerfallsreihen enden bei einem *stabilen* Blei-Isotop: Die erste bei Blei-206, die zweite bei Blei-207 und die dritte bei Blei-208.

Außer den Elementen dieser Zerfallsreihen kennt man noch einige andere natürliche Elemente mit schwacher Radioaktivität, wie z. B. ${}^3_1\text{H}$, ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$ oder ${}^{87}_{37}\text{Rb}$.

1.1.3.2 Kernchemische Gleichung, radioaktive Verschiebungssätze

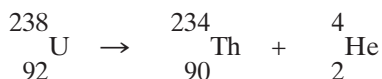
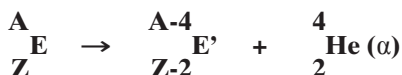
Die beim radioaktiven Zerfall im Atomkern auftretenden Veränderungen können durch eine **kernchemische Gleichung** wiedergegeben werden. Man verwendet dabei für die Nuclide die Isotopenschreibweise mit Kernladungs- und Massenzahlen links vom Elementsymbol unter Berücksichtigung, dass

- die Summe der Massenzahlen (A) auf der linken Seite der kernchemischen Gleichung der auf der rechten Seite entspricht.

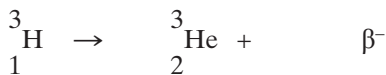
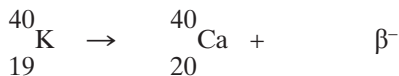
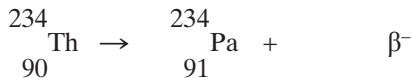
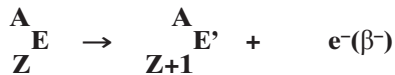
Für natürliche radioaktive Vorgänge ergeben sich folgende **Verschiebungssätze**

- Die Kernladung (Protonenzahl) (Z) eines **α -Strahlers** nimmt um 2 ab, seine Nucleonenzahl (Massenzahl) (A) verringert sich um 4. Da die Ordnungszahl um 2 abnimmt, entsteht ein Element (E'), das im PSE zwei Stellen vor dem Ausgangselement (E) angeordnet ist. Ein Beispiel hierfür ist der α -Zerfall von natürlichem Uran-238 unter Bildung von Thorium-234 [vgl. **MC-Fragen Nr. 95, 96, 100, 111, 112, 116**].

α -Strahler:



- Durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton nimmt die Kernladung (Protonenzahl) (Z) eines **β -Strahlers** um 1 zu, sodass das neu entstehende Element gleicher Masse (Nucleonenzahl) der nächstfolgenden Gruppe des PSE angehört. Bekannte Beispiele sind der β -Zerfall von Tritium (${}^3_1\text{H}$) oder von ${}^{14}_6\text{C}$ -Atomen. Der β -Zerfall des ${}^{14}_6\text{C}$ -Isotops dient zur Altersbestimmung fossiler Funde (*Radiocarbonmethode*) [siehe ► Kap. 1.1.3.7 und **MC-Fragen Nr. 97–99, 101, 105, 107, 108, 110, 113**].

β -Strahler:

- Durch die Emission von **γ -Quanten** tritt *keine* Elementumwandlung ein und die Kernladungs- (Ordnungszahl) und Massenzahl bleiben unverändert [vgl. **MC-Fragen Nr. 102–104, 109, 116**].

1.1.3.3 Nachweis der Radioaktivität

Zum Nachweis radioaktiver Strahlen dient ihre Fähigkeit zur [vgl. **MC-Fragen Nr. 121–123, 128, 129, 132, 136, 1864**]:

- **Ionisation** von Atomen oder Molekülen in Gasen [Geiger-Müller-Zählrohr, Wilsonsche Nebelkammer, Elektroskop].
- **Szintillation:** Man versteht darunter die Absorption von radioaktiver Strahlung durch bestimmte Verbindungen und die anschließende Umwandlung der absorbierten Strahlung in sichtbares Licht. Zum Beispiel leuchtet **Zinksulfid** [ZnS] bei radioaktiver Bestrahlung grünlich auf.
- **Schwärzung photographischer Platten** (Autoradiographie): Durch Einwirkung radioaktiver Strahlen wird aus dem **Silberbromid** [AgBr] des Films elementares Silber abgeschieden.
- **Veränderung von organischen Molekülen.**

Zur Charakterisierung radioaktiver Präparate verwendet man deren *Aktivität*. Sie ist definiert als die Anzahl der Zerfallsprozesse pro Zeiteinheit und wird in der SI-Einheit *Becquerel* (Bq) angegeben. Ein Becquerel entspricht *einem* radioaktiven Zerfall pro Sekunde. Die *Energie* radioaktiver Strahlen wird im Allgemeinen in *Elektronenvolt* (eV) angegeben [vgl. **MC-Fragen Nr. 133–135**].

1.1.3.4 Kinetik des radioaktiven Zerfalls

Der **radioaktive Zerfall** kann weder mit chemischen noch physikalischen Methoden beeinflusst werden. Ebenso wenig ist er vom Druck und der Temperatur abhängig. Der radioaktive Zerfall ist eine Eigenschaft des Atomkerns und *gehört rein statistischen Gesetzen*. Es besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Atomkern in einem gegebenen Zeitabschnitt mit einer definierten Geschwindigkeit zerfallen wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist um so höher, je größer die Anzahl der Atome in einer Substanzprobe ist.

Die *Geschwindigkeit* jedes radioaktiven Zerfalls gehorcht einem **Zeitgesetz 1. Ordnung** und ist proportional der zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhandenen Anzahl unzerfallener Atome [siehe auch ► Kap. 1.13.2.4 und **MC-Fragen Nr. 137, 138, 142, 143, 1204, 1216**].

$$-dN/dt = \lambda \cdot N$$

$-dN/dt$ = Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls

N = Anzahl der Atome zur Zeit t

λ = Zerfallskonstante

Bezeichnet man mit N_0 die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhandene Anzahl von Radionucliden, so erhält man durch Integration obiger Gleichung:

$$\ln N/N_0 = -\lambda \cdot t \quad \text{oder in exponentieller Schreibweise} \quad N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Trägt man die Anzahl der Atome gegen die Zeit auf, so ergibt sich eine exponentiell abfallende Kurve, wie sie in **Abb. 1.2** dargestellt ist. Trägt man hingegen den Logarithmus ($\ln$, $\log$) der jeweiligen Restmenge an Radionucliden gegen die Zeit auf, so resultiert eine *Gerade* [siehe auch ► Kap. 1.13.2.4 und **MC-Fragen Nr. 139–141, 1217, 1219, 1220**].

Bezeichnet man die Zeit t , in der die Aktivität eines radioaktiven Nuclids auf die Hälfte zurückgegangen ist, als **Halbwertszeit $t_{1/2}$** , so erhält man durch Einsetzen von $N = N_0/2$ in die o. a. Gleichung:

$$\ln (N_0/2) / N_0 = -\lambda \cdot t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda$$

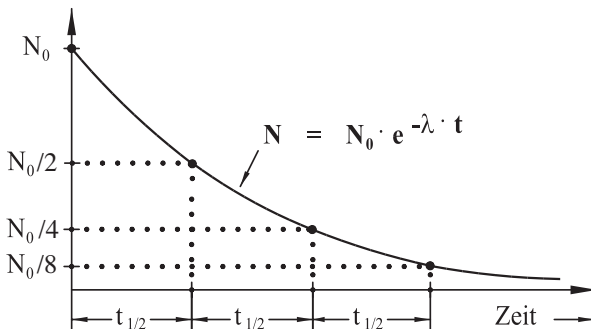


Abb. 1.2 Graphische Darstellung des radioaktiven Zerfalls

□ **Tab.1.4 Zusammenhang zwischen Halbwertszeit und vorhandener Restmenge an Radionucliden**

Zeit t	Vorhandene Menge Nuclide in %	Zerfallene Menge Nuclide in %
0	100,00	0,00
1 · t _{1/2}	50,00	50,00
2 · t _{1/2}	25,00	75,00
3 · t _{1/2}	12,50	87,50
4 · t _{1/2}	6,25	93,75

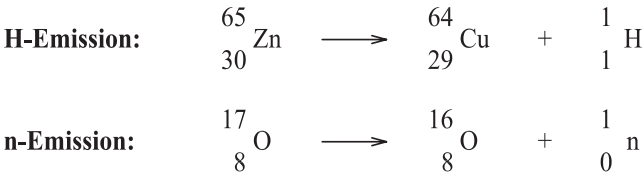
Da die Zerfallskonstante λ für jeden radioaktiven Zerfall einen bestimmten, charakteristischen Zahlenwert besitzt, ist auch die Halbwertszeit eine für jede Zerfallsreaktion charakteristische Konstante und *unabhängig* von der Anzahl der zum Zeitpunkt t vorhandenen Radionuclide [vgl. **MC-Fragen Nr. 144–148, 160–162, 1225–1227**].

□ Tab. 1.4 gibt Auskunft über den prozentualen Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit eines radioaktiven Präparats und der Restmenge an unzerfallenen Radionucliden. Zur Berechnung von Halbwertszeiten siehe *Kommentierung* der **Fragen Nr. 149–156, 158, 159** im Fragenband.

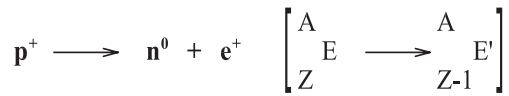
Der radioaktive Zerfall verläuft mit einer bestimmten Geschwindigkeit und gehorcht einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Pro Zeiteinheit zerfällt prozentual zur Menge der vorhandenen Nuclide immer die gleiche Anzahl an radioaktiven Atomkernen. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls ist unabhängig davon, welche Zerfallsprodukte gebildet werden. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) eines Radioisotops gibt hierbei an, in welchem Zeitraum die Hälfte der Menge des betreffenden Nuclids zerfallen ist. Die Halbwertszeit ist unabhängig von der Ausgangskonzentration (N_0) des Isotops und umgekehrt proportional zur Zerfallskonstanten λ .

1.1.3.5 Künstliche Radioaktivität

Gewisse *künstlich* hergestellte Isotope können auch Protonen, Neutronen oder Positronen emittieren [vgl. **MC-Frage Nr. 116**].



Die aus dem Atomkern stammenden **Positronen** (e^+) entstehen dadurch, dass sich ein Proton in ein Neutron umwandelt. Somit bildet sich bei der Abstrahlung eines Positrons ein neues Element, dessen Ordnungszahl um eine Einheit geringer ist, ohne dass sich die Masse des Atoms nennenswert ändert [vgl. **MC-Fragen Nr. 7, 106, 1862, 1863**].



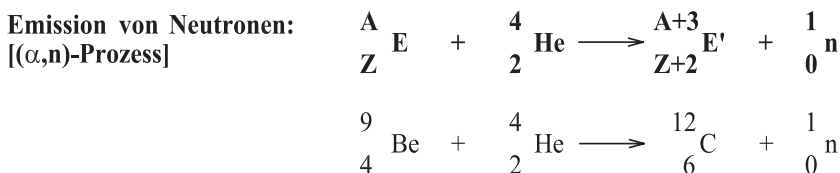
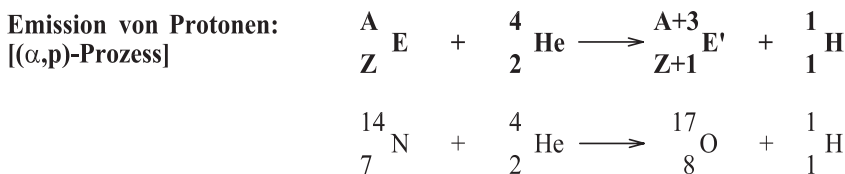
In der *Positronen-Emissions-Tomographie* (PET), ein bildgebendes Verfahren in der Nuclearmedizin, verwendet man vor allem Fluor-18 als radioaktives Isotop, das eine Halbwertszeit von rund 110 Minuten besitzt.

1.1.3.6 Kernumwandlungen, Kernspaltung

Will man ein Element in ein anderes umwandeln, so muss man die Zahl der Kernprotonen verändern. Dies gelingt nicht mit chemischen Methoden, sondern vollzieht sich in Kernreaktoren durch Kernspaltung bei der Bestrahlung stabiler Nuclide mit Elementarteilchen und als Folgeprodukt eines radioaktiven Zerfalls [vgl. **MC-Frage Nr. 85**].

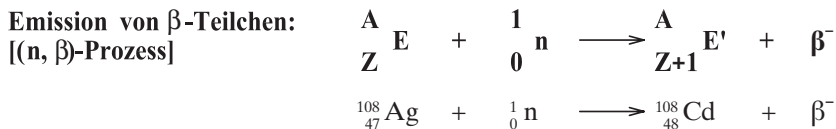
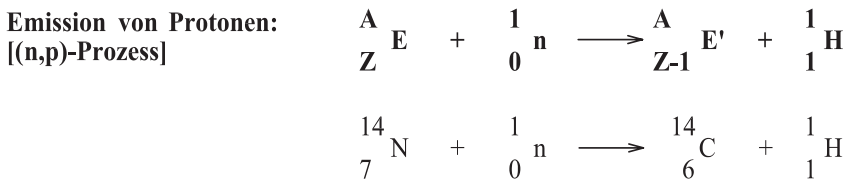
Als „Geschosse“ zur Elementumwandlung dienen vor allem Atomkerne mit einer kleinen Kernladung [0 (**Neutron**, n), 1 (**Wasserstoffkern**, p) und 2 (**Heliumkern**, α)]. Besonders *Neutronen* sind wichtige Reaktionspartner bei der künstlichen Kernumwandlung, da sie als ungeladene Teilchen von den Protonen des Atomkerns nicht abgestoßen werden. Auch Protonen und α -Strahlen vermögen aufgrund ihrer geringen Größe und ihrer geringen positiven Ladung relativ leicht in andere, ebenfalls positiv geladene Atomkerne einzudringen.

Kernumwandlungen mit Heliumkernen: Trifft ein Heliumkern (α -Strahlung) auf einen Atomkern, so wird er im Allgemeinen von diesem nicht nur eingefangen, sondern schleudert beim Aufprall meistens einen weiteren Kernbaustein – ein Proton oder ein Neutron – heraus. Beispiele hierfür sind die *Erzeugung freier Neutronen* durch Bestrahlen leichter Elemente (B, Be, Li) mit α -Teilchen [vgl. **MC-Fragen Nr. 10, 115, 118**].



Man pflegt Elementumwandlungen dieser Art auch als (α ,p)- bzw. (α ,n)-Prozesse zu bezeichnen, wobei in der Klammer zuerst das eingeschossene und danach das emittierte Teilchen genannt wird.

Kernumwandlungen mit Neutronen: Hierbei können z. B. Protonen oder Heliumkerne abgestrahlt werden, sodass neue Elemente entstehen, die im PSE eine oder zwei Stellen vor dem Ausgangselement stehen. Ein wichtiger (n,p)-Prozess ist die Entstehung von $^{14}_6\text{C}$ -Isotopen aus $^{14}_7\text{N}$ -Atomen durch kosmische Strahlung [vgl. **MC-Fragen Nr. 11, 14, 119**].

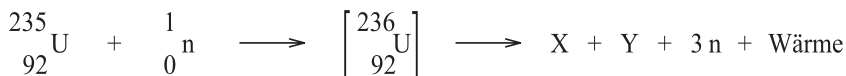


Ein wichtiges Beispiel für einen (n, β)-Prozess ist die Herstellung von metastabilem Technetium ($^{99\text{m}}\text{Tc} = \text{Technetium-99m}$) zur Radiodiagnostik. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ist ein Tochterisotop von Molybdän-99 (^{99}Mo). Seine Herstellung erfolgt durch Bestrahlen von Molybdän-98 (^{98}Mo) mit thermischen Neutronen [vgl. **MC-Frage Nr. 114**].



Ein weiterer Typ von Kernreaktionen als Folge der „Beschießung“ von Atomkernen mit Neutronen stellt die von **Hahn, Straßmann** und **Meitner** entdeckte **Kernspaltung** dar.

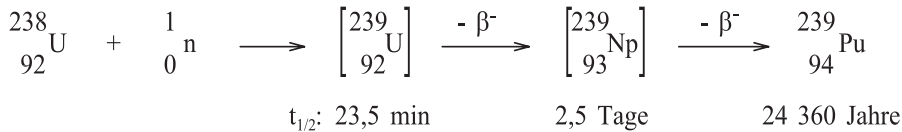
Bestrahlt man z. B. **Uran-235** mit langsamen Neutronen, so bildet sich primär durch Neutronenaufnahme Uran-236, das aber spontan und unter großer Wärmeentwicklung in *zwei Bruchstücke* mit unterschiedlicher Masse (meistens um 95 und um 140) zerfällt [vgl. **MC-Fragen Nr. 12, 117**].



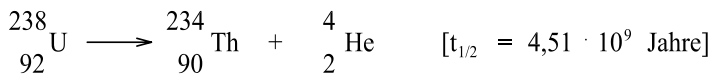
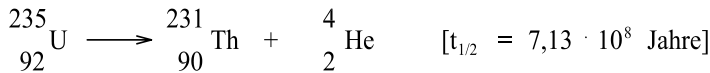
[X, Y = Ba, Kr, Sr, Y, I, Br, La, u.a.]

Die entstehenden Elemente sind wegen des in ihren Atomkernen vorhandenen großen Neutronenüberschusses radioaktiv und zerfallen weiter. Gleichzeitig werden 2 bis 3 Neutronen je Elementarakt freigesetzt. Diese Tatsache eröffnet die Möglichkeit zur Durchführung gemäßigter (gesteuerter) oder lawinenartig sich steigender **Kernkettenreaktionen**.

Lässt man hingegen Neutronen auf **natürliches Uran** einwirken, so findet *keine* Kettenreaktion statt, weil die bei der Spaltung von Uran-235 gebildeten Neutronen vom Uranisotop ^{238}U absorbiert und dadurch der weiteren Kettenreaktion entzogen werden. Das gebildete Uran-239 geht schließlich unter β -Emission in Plutonium über, das eine extrem lange Halbwertszeit besitzt.



In der Natur vorkommendes **Uran** besteht zu 99,28% aus Uran-238, zu 0,71% aus Uran-235 und zu 0,006% aus Uran-234, deren natürliche Radioaktivität durch einen **α -Zerfall** gekennzeichnet ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 111, 112, 116**].



1.1.3.7 Anwendungsgebiete aktiver und stabiler Nuclide

Künstliche radioaktive Isotope haben heute einen breiten Anwendungsbereich gefunden. Man kann z. B. in chemischen Verbindungen bestimmte Positionen „markieren“, indem man anstelle stabiler Atome deren radioaktive Isotope einbaut.

Das Arbeiten mit markierten Substanzen ist besonders zur Erforschung von *chemischen Vorgängen im lebenden Organismus* sowie zur Untersuchung des genauen *Ablaufs chemischer Reaktionen* geeignet. In der *Medizin* verwendet man Radionuclide für diagnostische und therapeutische Zwecke.

Auf der Existenz radioaktiver Isotope beruht auch eine Methode zur *Altersbestimmung von organischem Material* (**Radiocarbonmethode**).

Natürlicher Kohlenstoff enthält in sehr geringen Mengen das radioaktive $^{14}_6\text{C}$ -Nucleid, das durch kosmische Strahlung unter Neutronenaufnahme aus atmosphärischem Stickstoff $^{14}_7\text{N}$ entsteht. In lebenden pflanzlichen und tierischen Geweben ist das Verhältnis von radioaktivem zu inaktivem Kohlenstoff dasselbe wie in der Atmosphäre, in der sich im Laufe der Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem radioaktiven $^{14}_6\text{C}$ -Zerfall und seiner Neubildung aus Stickstoff eingestellt hat. In einem lebenden Organismus ist somit das Verhältnis von $^{14}_6\text{C}$ zu $^{12}_6\text{C}$ konstant. Stirbt nun die Pflanze oder das Tier, so verringert sich stetig der $^{14}_6\text{C}$ -Gehalt infolge des radioaktiven β -Zerfalls. Aus der bekannten Halbwertszeit des $^{14}_6\text{C}$ -Zerfalls und den gemessenen $^{14}_6\text{C}$ -Restanteilen in *fossilen Funden* kann daher deren ungefähres Alter bestimmt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 157–159, 1627**].

Zur *Altersbestimmung von Gesteinen* ist die **14-C-Methode** nicht geeignet. Man muss hier die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte radioaktiver Nuclide mit län-

geren Halbwertszeiten ermitteln. Zum Beispiel kann man in Uran-haltigen Mineralien aus dem **Bleigehalt** – dem Endprodukt der Uran-Zerfallsreihe – auf das Alter des Gesteins schließen. Statt des Bleis kann zur Altersbestimmung von Uranmineralien auch das durch den α -Zerfall gebildete, eingeschlossene **Heliumgas** herangezogen werden.

1.1.4 Atommodelle

1.1.4.1 Rutherford-Modell

Rutherford nahm an, dass sich die Elektronen auf kreisförmigen oder elliptischen Bahnen um den im Zentrum des Atoms befindlichen Atomkern bewegen.

Die Kräfte, die sich in diesem „mikrokosmischen Planetensystem“ die Waage halten, sind die *elektrostatische Anziehungskraft* (**Coulomb-Kraft**) [e^2/r^2] zwischen dem Kern und den Elektronen sowie die *Zentrifugalkraft* [$m \cdot v^2/r$], die als Folge der Bewegung der Elektronen um den Atomkern auftritt [vgl. **MC-Fragen Nr. 166–168**].

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{Z}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

m	=	Masse des Elektrons
v	=	Umlaufgeschwindigkeit
r	=	Radius der Bahn
Z	=	Kernladungszahl
ϵ_0	=	Dielektrizitätszahl
e	=	Elementarladung

Das Rutherfordsche Atommodell besitzt jedoch einige grundlegende *Mängel*. Eine sich beschleunigt bewegende elektrische Ladung, wie sie das um den Kern rotierende Elektron darstellt, müsste nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik laufend Energie verlieren und diese Energie in Form von Licht abstrahlen. Bei einem Atom, das fortwährend Energie abgibt, würden sich aber die Elektronen allmählich auf immer enger werdenden Spiralbahnen dem Kern nähern und schließlich als Folge der elektrostatischen Anziehung ganz vom Kern aufgesogen werden. Parallel zur ständig ansteigenden Umlauffrequenz des Elektrons müsste die Frequenz der emittierten Strahlung stetig wachsen. Ein kontinuierliches Spektrum elektromagnetischer Wellen würde ausgestrahlt werden.

Man beobachtet aber, dass Atome nach entsprechender Anregung nur Licht definierter Wellenlängen in Form eines **Linienpektrums** auszusenden vermögen (siehe ► Kap. 1.1.6.1). Die Rutherfordschen Überlegungen führten also *nicht* zu einem stabilen Atommodell.

1.1.4.2 Bohrsches Atommodell

Nils Bohr hielt im Prinzip an der Rutherfordschen Vorstellung fest, nach der die Zentrifugalkraft des um den Kern rotierenden Elektrons der Coulombschen Anziehungskraft zwischen Kern und Elektron gerade das Gleichgewicht hält und beide Kräfte an jeder Stelle der Umlaufbahn wirksam sind. Auch im Bohrschen Atommodell wird das sich bewegende Elektron als materielles Teilchen beschrieben [vgl. **MC-Fragen Nr. 166–168, 170**].

Bohr beseitigte jedoch die Mängel des Rutherford-Modells durch Einführung sog. *Postulate*, die darauf hinausliefen, die Gesetze der klassischen Physik im atomaren Bereich außer Kraft zu setzen bzw. einzuschränken. Die **Bohr-Postulate** lauten:

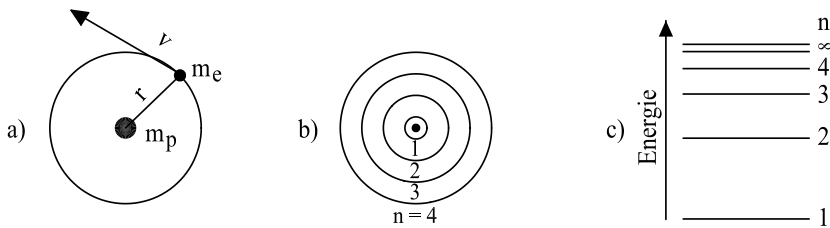


Abb. 1.3 Bohrsches Atommodell

a) Bohr'sche Kreisbahn

(m_p = Masse des Protons, m_e = Masse des Elektrons, v = Geschwindigkeit des Elektrons, r = Bahnradius)

b) Bohr'sche Kreisbahnen des Wasserstoffatoms für $n = 1, 2, 3, 4$

c) Energieniveaus des Wasserstoffatoms für $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

- Es gibt stabile Elektronenbahnen, auf denen Elektronen konzentrisch den Atomkern umkreisen können, ohne Energie durch Strahlung zu verlieren.
- Die Zahl dieser stabilen Bahnen ist begrenzt, und nur solche Bahnen sind möglich, für die der Drehimpuls [$m \cdot v \cdot r$] ein ganzzahliges Vielfaches von ($h/2\pi$) ist, und worin h dem Planckschen Wirkungsquantum, eine fundamentale Naturkonstante der Physik, entspricht.

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot (h/2\pi) \quad [n = 1, 2, 3, \dots]$$

Jede dieser Bahnen stellt einen bestimmten *stationären Zustand* des Elektrons im Atom dar. Die einzelnen stationären Zustände, die durch die **Hauptquantenzahl n** charakterisiert sind, werden als **Energieniveaus** (Energiezustände, Energieterme oder Schalen) **des Elektrons** bezeichnet. Dabei ist die kinetische Energie eines Elektrons um so höher, je größer der Radius der jeweiligen Elektronenbahn ist. Elektronen in höheren Energieniveaus bewegen sich im zeitlichen Mittel weiter vom Kern entfernt als die energieärmeren inneren Elektronen. • Abb. 1.3 zeigt stark vereinfacht das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms [vgl. MC-Frage Nr. 169].

- Ein Elektron absorbiert oder emittiert Energie, z. B. in Form elektromagnetischer Strahlung, nur beim sprunghaften Übergang von einer stationären Bahn auf eine andere. Dabei ist die Strahlungsfrequenz (ν) durch die Differenz (ΔE) der betreffenden Energieniveaus gegeben. Es gilt [siehe auch ► Kap. 1.1.6.1 und MC-Fragen Nr. 164, 167–169, 171, 172]:

$$\Delta E = E_{\text{ä}} - E_{\text{i}} = h \cdot \nu$$

$E_{\text{ä}}$ = äußeres, höheres Energieniveau
 E_{i} = inneres, niedrigeres Energieniveau
 h = Plancksches Wirkungsquantum

Die Abstände der Energieniveaus nehmen zu höheren Energiewerten hin ab (• Abb. 1.3c) und konvergieren schließlich gegen einen Grenzwert. Diese Anregungsenergie (E_{∞}) entspricht der *Ionisierungsenergie* des Atoms (siehe ► Kap. 1.2.4.1).

1.1.4.3 Energiestufen der Atome

Für die **Hauptquantenzahl** n dürfen nur ganze Zahlen ($n = 1, 2, 3$, usw.) eingesetzt werden (siehe auch ► Kap. 1.1.4.5). Zu jedem Wert von n gehört eine Umlaufbahn mit einer bestimmten Energie, die einem stationären Zustand (*diskretes Energieniveau*) des Elektrons entspricht.

• Abb. 1.4 zeigt das **Energieniveauschema**, d. h. die relative Reihenfolge dieser Zustände im Wasserstoffatom und in Atomen mit höheren Ordnungszahlen.

Die **Hauptenergieniveaus** werden mit einer Zahl n oder mit den Buchstaben **K, L, M, N** usw. gekennzeichnet. Jede dieser Hauptenergiestufen (**Elektronenschalen**) kann nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen aufnehmen, die sich nach folgender Formel berechnen lässt [vgl. **MC-Frage Nr. 171**]:

$$2n^2$$

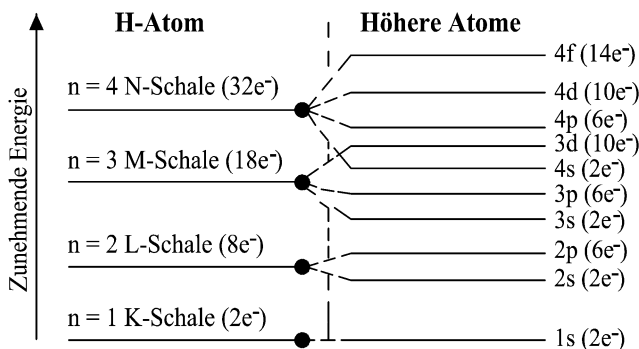
n = Energiestufe
 = Schalennummer
 = Hauptquantenzahl

Somit kann die K-Schale ($n=1$) *maximal* mit **2**, die L-Schale ($n=2$) mit **8**, die M-Schale ($n=3$) mit **18** und schließlich die N-Schale ($n=4$) mit maximal **32 Elektronen** besetzt sein [vgl. **MC-Fragen Nr. 181, 190, 1111**].

Die L-, M- oder N-Niveaus höherer Atome gliedern sich noch in eine bestimmte Anzahl von **Unterniveaus**, die zwar hinsichtlich ihrer Energie ähnlich aber nicht gleichwertig sind. Man unterscheidet als Untergruppen **s-, p-, d- und f-Zustände** (siehe hierzu ► Kap. 1.1.4.5).

1.1.4.4 Wellenmechanisches Atommodell

Die Bohrschen Postulate sind nach der klassischen Physik nicht verständlich. Darüber hinaus besitzt auch die Bohr-Theorie einige grundlegende Mängel, obwohl mit ihrer Hilfe die Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren und der periodische Aufbau der Elektronenhülle veranschaulicht und interpretiert werden konnte. Die Bohr-Theorie versagt zudem bei Atomen höherer Elemente mit mehreren Elektronen. Daher versuchte man das Bohrsche Atommodell bereits kurz nach seiner Entwicklung zu verbessern.



• Abb.1.4 **Energieniveauschema des Wasserstoffatoms und von Atomen höherer Elemente**

Eine in dieser Hinsicht bahnbrechende Erkenntnis ist die **Heisenbergsche Unschärfebeziehung**. Sie besagt, dass es nicht möglich ist, den Aufenthaltsort (x) und den Impuls (p) bzw. die kinetische Energie eines Objektes zu einem definierten Zeitpunkt *gleichzeitig* exakt zu bestimmen. Die Unschärferelation beinhaltet auch, dass wir den Ort eines Objektes umso weniger genau kennen, je exakter uns sein Impuls bekannt ist (und umgekehrt). Mit anderen Worten, der Versuch, ein Elektron zu orten, verändert seinen Impuls in signifikanter Weise.

Nach Heisenberg ist das Produkt des Fehlers einer Ortsmessung (Δx) und des Fehlers einer Impulsmessung (Δp) mindestens von der Größenordnung des **Planckschen Wirkungsquantums** (h):

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim h \quad \text{oder} \quad \Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsbeziehung gilt für alle Variablen, deren Produkt die Dimension einer *Wirkung* besitzt, wie z. B. auch für das Produkt Energie (E) mal Zeit (t). Die Heisenbergsche Unschärfebeziehung hat nichts mit der durch die Unvollkommenheit unserer Messinstrumente gegebenen Ungenauigkeit der experimentellen Ergebnisse zu tun, sondern ist als Folge des **Welle-Teilchen-Dualismus** eine prinzipielle Genauigkeitsgrenze für die Messung zueinander komplementärer Systemgrößen.

Aus dieser Unschärferelation folgt, dass das klassische Bild des Elektrons als eine kompakte Masse, die sich kreisförmig um den Atomkern bewegt, wenig sinnvoll ist, denn die exakte Festlegung des Ortes eines Elektrons würde zu einer völligen Unsicherheit bezüglich seines Impulses führen. Für Elektronen lässt sich ihr *Aufenthaltort* nur mit einer gewissen Unschärfe, d. h. nur mit einer gewissen *Wahrscheinlichkeit* angeben.

Eine solche räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung kann als eine in bestimmter Weise über das Atom verteilte *negative Ladungswolke* veranschaulicht werden, die an den Stellen größter **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** für das Elektron ihre größte Dichte besitzt. Die graphische Darstellung solcher Ladungswolken in der Art der **Abb. 1.5** muss man sich durch Summierung zahlreicher „Momentaufnahmen“ des Elektrons entstanden denken. Ein Punkt entspricht hierbei dem Ort des Elektrons in einem bestimmten Augenblick. Dort, wo die Punkte dichter liegen, hält sich das Elektron häufiger auf. In Bereichen niedriger Wahrscheinlichkeit ist die Elektronenwolke diffuser [vgl. **MC-Fragen Nr. 170, 172, 177**].



Abb. 1.5 Ladungswolke des Wasserstoffatoms

- a) Querschnitt durch die Ladungswolke (negative Ladungsverteilung) des H-Atoms
- b) Grenzflächendarstellung der Ladungswolke, innerhalb der sich das Elektron mit einer 90%-Wahrscheinlichkeit aufhält

Darüber hinaus sind experimentelle Befunde zu berücksichtigen, nach denen sich Elektronen je nach der Versuchsanordnung wie *Korpuskeln* (mit Masse, Energie und Impuls) oder wie *Wellen* verhalten können. Man kann nach **De Broglie** Elektronen hoher kinetischer Energie auch als **Materiewellen** von sehr kurzer Wellenlänge (λ) auffassen. Bei gewöhnlichen Objekten sind diese Wellenlängen sehr klein, sodass die Welleneigenschaften nicht nachweisbar sind. Bei Elementarteilchen mit kleiner Masse, wie z. B. Elektronen, können hingegen diese Wellenlängen, die umgekehrt proportional zum Impuls ($m \cdot v$) des Elektrons sind, experimentell bestimmt werden. Es gilt:

$$\lambda = h / m \cdot v$$

λ = De Broglie-Wellenlänge
 m = Masse des Elektrons
 v = Geschwindigkeit des Elektrons
 h = Plancksches Wirkungsquantum

Welle und Teilchen sind also nur zwei Erscheinungsformen derselben physikalischen Realität, die wir Elektron nennen.

Diese Betrachtungsweise legt nahe, das Verhalten von Elektronen durch Gleichungen zu beschreiben, wie sie auch zur Darstellung anderer Arten von Wellenbewegungen verwendet werden. In der Quantenmechanik ersetzt man jedoch die einfachen Bewegungsgesetze durch Gleichungen, die Wahrscheinlichkeiten angeben. Die quantenmechanische Behandlung des Elektrons versucht, die Energie und den Impuls sowie andere charakteristische Eigenschaften des Elektrons zu seiner *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* im Bereich um den Atomkern in eine mathematische Beziehung zu setzen.

Die **Schrödinger-Gleichung**, eine partielle Differentialgleichung, verbindet nun die **Wellenfunktion ψ des Elektrons** mit seiner Energie und den Raumkoordinaten, die zur Beschreibung dieses Systems notwendig sind. Die Funktion ψ selbst besitzt keine anschauliche Bedeutung, hingegen bildet der Ausdruck $[\psi^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz]$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Volumenelement $[dx \cdot dy \cdot dz]$ anzutreffen. ψ^2 gibt im zeitlichen Mittel die räumliche Ladungsverteilung des Elektrons an. Wenn man das Elektron als negative *Ladungswolke* auffasst, wird ihre *Form* durch ψ bestimmt und ihre *Ladungsdichte* in einem definierten Volumenelement ist proportional zu ψ^2 .

Die Schrödinger-Gleichung bildet die Grundlage der Wellenmechanik. Sie macht eine Aussage über die atomare Elektronenverteilung und hat vereinfacht die Form:

$$\mathbf{H} \cdot \Psi = \mathbf{E} \cdot \Psi$$

H ist der *Hamilton-Operator* und bedeutet eine auf ψ angewandte Rechenoperation. E ist der Zahlenwert der Energie für ein bestimmtes System. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist unter Festlegung gewisser Rahmenbedingungen ein rein mathematisches Problem, auf das im Rahmen eines Kurzlehrbuches nicht näher eingegangen werden kann.

Wellenfunktionen ψ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen, heißen **Eigenfunktionen**. Man nennt sie auch **Atomorbitale (AO)**. Diese Eigenfunktionen entsprechen den stationären Zuständen des Atoms im Bohrschen Modell. Die Ener-

gewerte (E), die zu diesen Eigenfunktionen gehören, werden **Eigenwerte** genannt [siehe auch ► Kap. 1.1.4.6 und **MC-Frage Nr. 173**].

Man sagt, *ein Elektron besetzt ein Orbital*, und meint damit, dass es durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann, die eine Lösung der Schrödinger-Gleichung darstellt. Mit anderen Worten, ein **Orbital** ist der mathematische Ausdruck für die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Atom.

1.1.4.5 Quantenzahlen

Die Schrödinger-Gleichung besitzt als Differentialgleichung viele mögliche Lösungen. Um für ein einfaches Atom eine sinnvolle und mit den beobachteten Atomspektren übereinstimmende Lösung zu erhalten, muss man zusätzliche Größen (Quantenzahlen) einführen. Zur eindeutigen Charakterisierung eines Elektrons benötigt man **vier Quantenzahlen**, die folgende Bedeutung besitzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 172, 173, 176–179**]:

- **Hauptquantenzahl (n)**: Sie bestimmt das **Hauptenergieniveau** und den *mittleren Abstand* des betreffenden Elektrons vom Atomkern. n ist ganzzahlig und kann 1, 2, 3 usw. betragen. Je kleiner n ist, desto näher befindet sich das Elektron am Atomkern, und desto höhere Energiebeträge sind erforderlich, das Elektron aus dem Atomverband zu entfernen. Im Bohrschen Atommodell kennzeichnet n die **Schale**. n ist auch ein grobes Maß für die *Größe der Elektronenwolke*. Je größer der Zahlenwert für n ist, desto größer ist das Volumen der Elektronenwolke [siehe auch ► Kap. 1.1.4.6 und **MC-Fragen Nr. 183, 189**].

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

- **Nebenquantenzahl (l)** (Orbitalquantenzahl): Sie gibt das Unterniveau eines Elektrons an, bestimmt die *räumliche Verteilung* seiner Ladungsdichte und hängt mit der *Gestalt der Elektronenwolke* zusammen. Der ganzzahlige Wert von l gibt an, ob die Elektronenwolke kugelförmig, hantelförmig oder von noch komplizierterer Form ist. l ist auch ein Maß für den Bahndrehimpuls des um den Kern rotierenden Elektrons [vgl. **MC-Fragen Nr. 174, 185, 187, 189**].

Die möglichen Werte für l hängen von der Hauptquantenzahl n ab. l kann Werte von 0 bis $n-1$ annehmen.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

Der Wert der Nebenquantenzahl l kann auch durch bestimmte, historisch festgelegte Buchstaben (s, p, d, f, g, h, ...) wie folgt gekennzeichnet werden.

Nebenquantenzahl	0	1	2	3
Orbital	s	p	d	f
Zahl der Orbitale	1	3	5	7

Man spricht z. B. von einem s- oder p-Orbital und versteht darunter ein Atomorbital, für das die Nebenquantenzahl l den Wert Null bzw. Eins hat.

- **Magnetquantenzahl (m):** Sie steht im Zusammenhang mit der *Orientierung des Orbitals* im Raum und bestimmt das Verhalten eines Elektrons in einem Magnetfeld. m bringt zum Ausdruck, dass eine sich bewegende elektrische Ladung in ihrer Umgebung ein Magnetfeld induziert und z. B. die p-, d- oder f-Zustände durch ein äußeres Magnetfeld aufgespalten werden können. m kann Werte von -l über 0 bis +l annehmen [vgl. **MC-Fragen Nr. 174, 184, 188, 189**].

$$m = -l, -l+1, ..., 0, ..., +l-1, +l$$

- **Spinquantenzahl (s):** Sie gibt die Richtung des Elektronenspins an. Jedes Elektron zeigt eine *Eigenrotation*, die im Uhrzeiger- oder im Gegenuhrzeigersinn erfolgen kann. Mit der Eigenrotation ist ein *magnetisches Moment* verbunden, das sich parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld einstellen kann. Den möglichen Spinrichtungen entsprechen die beiden Quantenzahlen [vgl. **MC-Fragen Nr. 186, 189**]:

$$s = +1/2 \text{ und } s = -1/2$$

Zwei Elektronen mit verschiedenen s-Werten haben einen *entgegengesetzten antiparallelen Spin*. In □Tab. 1.5 sind die möglichen Elektronenzustände für die Hauptquantenzahlen n = 1 bis 4 zusammengestellt.

Jede erlaubte Kombination der Quantenzahlen stellt einen möglichen Zustand eines Elektrons in einem Atom dar. Alle Elektronen mit gleichen n-Werten gehören zur selben Schale. Elektronen mit gleichen Werten für n und l gehören zur selben Unterschale. Ein Elektronenpaar mit den gleichen Werten für n, l und m besetzt dasselbe Orbital [vgl. **MC-Fragen Nr. 179, 180**].

□ **Tab.1.5 Quantenzahlen und mögliche Elektronenzustände**

n	l	Orbital	m	s	Anzahl der Kombinationen
1	0	1 s	0	+1/2, -1/2	2
2	0	2 s	0	+1/2, -1/2	2
2	1	2 p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6
3	0	3 s	0	+1/2, -1/2	2
3	1	3 p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6
3	2	3 d	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10
4	0	4 s	0	+1/2, -1/2	2
4	1	4 p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	6
4	2	4 d	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10
4	3	4 f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	+1/2, -1/2	14

1.1.4.6 Atomorbitale

Wellenfunktionen ψ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen, heißen **Eigenfunktionen** oder **Atomorbitale** (AO). Sie entsprechen den stationären Zuständen im Bohrschen Atommodell. Fasst man ein Elektron als eine Art „negativer Ladungswolke“ auf, so ist die Ladungsdichte in einem bestimmten Volumenelement proportional zu ψ^2 . ψ^2 ist ein *Maß für die Wahrscheinlichkeit*, mit der ein Elektron an einem bestimmten Punkt im Raum anzutreffen ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 173–180**].

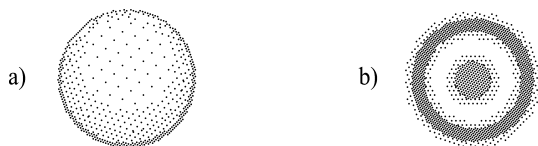
Diese „*räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung*“ besitzt an den Stellen größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit ihre größte Dichte, während sie in den *Knotenflächen* Null ist. Nach außen hin haben solche Ladungswolken keine scharfen Grenzen. Man kann jedoch eine Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeichnen, innerhalb der sich das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit (meistens 90–99%) aufhält.

Aus mathematischer Sicht ist ein Atomorbital eine Lösung der Schrödinger-Gleichung. Anschaulich betrachtet, kann ein Atomorbital zur Beschreibung des Aufenthaltsraumes für Elektronen herangezogen werden. Atomorbitale sind graphisch darstellbar und können durch Konturen, die allerdings keine scharfen Grenzen besitzen, eingegrenzt werden. Im Allgemeinen zeichnet man diese Konturen so, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Raum anzutreffen, zwischen 90 und 99 % liegt.

Die *Gestalt eines Orbitals* wird durch die **Nebenquantenzahl l** charakterisiert. Eigenfunktion mit **l=0** werden als **s-**, Eigenfunktionen mit **l=1** als **p-** und solche mit **l=2** als **d-Orbitale** bezeichnet.

Eigenfunktionen, die zu Zuständen *gleicher Energie* führen, nennt man *entartet* oder *degeneriert*. Solche Orbitale besitzen die gleiche Form aber eine unterschiedliche Orientierung ihrer räumlichen Ausdehnung. Solange kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, stellt man keinen Unterschied zwischen den Elektronen in entarteten Orbitalen fest. Erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Entartung aufgehoben, d. h. die Orbitale sind dann energetisch nicht mehr gleichwertig. Die *Orientierung der Orbitale im Raum* wird durch die **Magnetquantenzahl m** beschrieben.

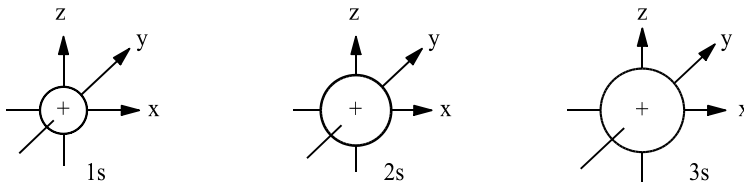
• Abb. 1.6 zeigt die Ladungsdichteverteilung des 1s- und 2s-Orbitals des Wasserstoffatoms. **Alle s-Orbitale besitzen eine kugelförmige Ladungsdichteverteilung.** Beim 1s-Orbital ist die Ladungsdichte nahe dem Atomkern am größten und nimmt mit der Entfernung rasch ab. Für das 2s-Orbital existieren zwei Bereiche mit erhöhter Elektronendichte, einer in Kernnähe und ein zweiter mit einem etwas größeren



• **Abb. 1.6 Elektronendichteverteilung des 1s- und 2s-Orbitals des Wasserstoffatoms**

a) Querschnitt durch das 1s-Orbital

b) Querschnitt durch das 2s-Orbital



• Abb. 1.7 Schematisiertes Grenzflächendiagramm des kugelförmigen 1s-, 2s- und 3s-Orbitals

Abstand zum Atomkern. Zwischen beiden Bereichen befindet sich eine kugelsymmetrische *Knotenfläche* [vgl. MC-Fragen Nr. 173, 177, 180, 1282].

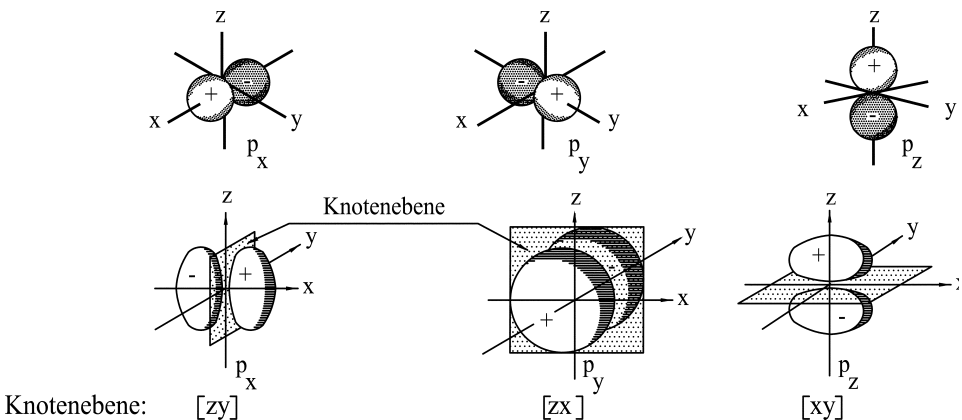
In • Abb. 1.7 sind die Grenzflächen des 1s-, 2s- und 3s-Orbitals schematisch dargestellt. Im Vergleich zur 1s-Funktion besitzt das 2s-Orbital eine größere Ausdehnung, d. h., das Elektron hält sich in diesem Zustand durchschnittlich weiter vom Kern entfernt auf. Beim 3s-Orbital mit zwei kugelförmigen Knotenflächen ist die Ladung noch weiter nach außen verlagert.

Die **p-Orbitale** sind **hantelförmig** und bezüglich einer Koordinatenachse **rotationssymmetrisch (axialsymmetrisch)**. Sie besitzen eine ebene Knotenfläche und unterscheiden sich in der räumlichen Orientierung dieser Fläche.

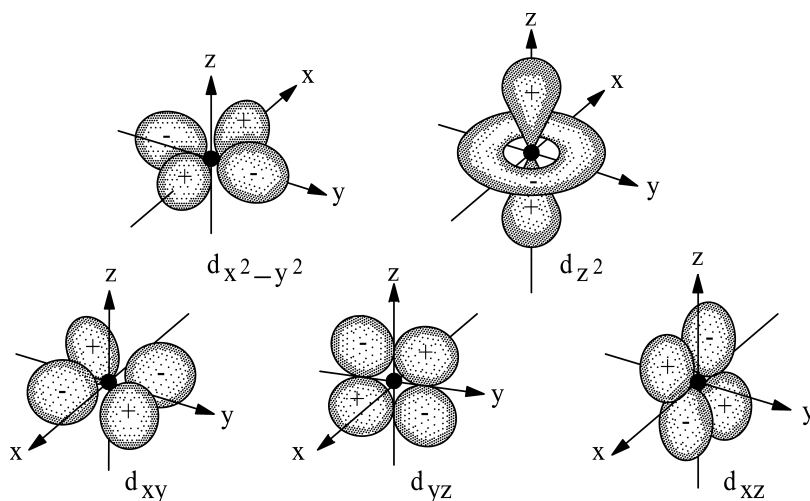
Auf jeder Seite der Knotenfläche findet sich ein Bereich erhöhter Ladungsdichte, während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Knotenebene Null ist. Wie • Abb. 1.8 zeigt, kann diese Knotenfläche parallel zu den drei Raumkoordinaten orientiert sein, sodass sich insgesamt *drei entartete p-Zustände* ergeben. Man unterscheidet entsprechend der jeweiligen Vorzugsachse zwischen **p_x**-, **p_y**- und **p_z**-Orbitalen [vgl. MC-Fragen Nr. 173, 176, 177].

3p-, 4p-Orbitale haben im Prinzip die gleiche Gestalt. Die größte Ladungsdichte befindet sich jedoch im weiteren Abstand zum Atomkern.

In • Abb. 1.9 sind die *fünf* entarteten **d-Orbitale** graphisch dargestellt. Sie haben jeweils zwei Knotenflächen. Mit Ausnahme des d_{z²}-AO besitzen diese Orbitale eine **rosettenförmige** Gestalt [vgl. MC-Fragen Nr. 179, 180].



• Abb. 1.8 Schematisierte Grenzflächendiagramme der 2p-Orbitale



• **Abb.1.9 Schematisierte Grenzflächendiagramme der fünf 3d-Orbitale**

Die *Vorzeichen* der Orbitale in den •Abb. 1.7– •Abb. 1.9 ergeben sich aus der mathematischen Beschreibung der Elektronen durch Wellenfunktionen, entsprechen also *nicht* Ladungen. Diese Vorzeichen müssen vor allem bei der Konstruktion von Hybridorbitalen und der Kombination von Orbitalen zur Bildung kovalenter Bindungen berücksichtigt werden (siehe ► Kap. 1.4.2.3).

Zusammenfassung: Wellenfunktionen, welche stationäre Zustände des Elektrons beschreiben, werden Atomorbitale genannt. Die Hauptquantenzahl n charakterisiert das Hauptenergieniveau. Zustände gleicher Hauptquantenzahl bilden eine Schale.

Innerhalb dieser Schale bilden Zustände gleicher Nebenquantenzahl l eine Unterschale (z. B. s-, p-, d- oder f-Orbital).

Elektronenzustände, die die gleiche Energie besitzen und sich nur in ihrer räumlichen Lage unterscheiden, nennt man entartet (degeneriert). In Abwesenheit magnetischer Felder sind alle Orbitale einer Unterschale energetisch gleichwertig.

Im freien Atom besteht das p-Niveau aus drei, das d-Niveau aus fünf und das f-Niveau aus sieben entarteten AO.

In ■Tab. 1.6 sind nochmals die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Elektronenschalen, ihrer maximalen Besetzung und der jeweiligen Anzahl von Atomorbitalen dargestellt.

Wie ■Tab. 1.6 ausweist, umfassen die vier Elektronenschalen K-N ($n=1-4$) bereits 30 Atomorbitale. Zählt man 16 Orbitale ($5s, 3 \times 5p, 5 \times 5d, 7 \times 5f$) hinzu, so stehen bei der Hauptquantenzahl $n=5$ insgesamt **46 Orbitale** für die Besetzung mit Elektronen zur Verfügung [vgl. **MC-Frage Nr. 191**].

1.1.4.7 Elektronenhülle höherer Atome

Die Gesamtenergie der Elektronenhülle eines Atoms mit mehreren Elektronen setzt sich zusammen aus den Eigenwerten, d. h. aus der Summe der Energien aller mit Elek-

■ Tab.1.6 Aufbau der Elektronenhülle von Atomen

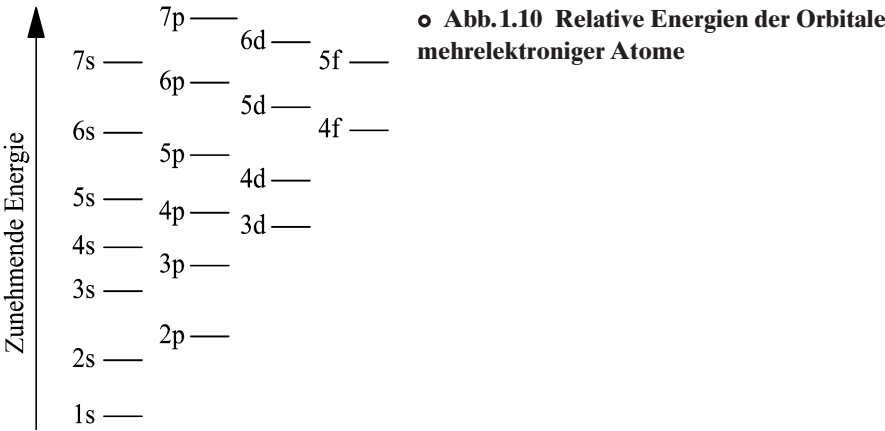
Elektronen- schale	Hauptquanten- zahl (n)	Nebenquanten- zahl (l)	Zahl der Atomorbitale	Maximale Besetzung $Z = 2n^2$
K	1	0	Ein s	2
L	2	0, 1	Ein s + drei p	8
M	3	0, 1, 2	Ein s + drei p + fünf d	18
N	4	0, 1, 2, 3	Ein s + drei p + fünf d + sieben f	32

tronen besetzten Orbitale und der Summe der Energien der abstoßenden Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Eine vollständige Lösung der Schrödinger-Gleichung für Atome mit mehreren Elektronen ist mit den derzeit verfügbaren Mitteln nicht durchführbar, da es unmöglich ist, die interelektronische Wechselwirkung mathematisch zu erfassen. Man ist für die Berechnung der Eigenwerte auf Näherungsverfahren angewiesen. Allerdings sind die Eigenwerte experimentell aus den Atomspektren zugänglich (siehe ► Kap. 1.1.6.1). Als wichtigstes Ergebnis dieser Näherungsverfahren ist festzuhalten, dass – im Gegensatz zum Wasserstoffatom – in einem Atom mit mehreren Elektronen die verschiedenen Unterniveaus (s-, p-, d- und f-Zustände) derselben Hauptquantenzahl als Folge der abstoßenden Elektron-Elektron-Wechselwirkung energetisch *nicht* mehr gleichwertig sind (siehe auch ● Abb. 1.4). Die p-Zustände sind stets energiereicher als die s-Zustände, und die jeweiligen d-Zustände liegen bei noch höheren Energiewerten.

● Abb. 1.10 zeigt das Energieniveauschema der empirisch gefundenen relativen Energien der einzelnen Atomorbitale höherer Atome.

Das in ● Abb. 1.10 dargestellte Energieniveauschema gilt nur für Atome niedriger Ordnungszahlen (bis etwa $Z = 24$). Bei diesen Elementen sind die *4s-Elektronen energiereicher als die 3d-Elektronen*, eine Folge der *abschirmenden Wirkung der inneren Elektronen* auf die Kernladung. Bei schwereren Atomen bewirkt die hohe Kernladung dann eine weitgehende Angleichung der 4s- und 3d-Niveaus. Die Energieunterschiede



zwischen diesen Orbitalen verwischen sich und schließlich werden die 3d-Orbitale energieärmer als das 4s-Niveau [vgl. **MC-Fragen Nr. 181, 182, 194, 199, 200**].

1.1.5 Elektronenbesetzung von Orbitalen

1.1.5.1 Pauli-Prinzip

Jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms kann durch vier Quantenzahlen (n, l, m, s) charakterisiert werden, d. h., jede erlaubte Kombination der vier Quantenzahlen stellt einen möglichen stationären Zustand eines Elektrons in einem Atom dar.

Nach **Pauli** dürfen aber in einem Atom niemals zwei Elektronen in Bezug auf ihren Zustand übereinstimmen. Daher können zwei Elektronen eines Atoms **nie** dieselben Werte für *alle* vier Quantenzahlen besitzen.

Aufgrund dieses **Ausschlussprinzips** haben zwei Elektronen, die in den drei Quantenzahlen (n, l, m) übereinstimmen und somit durch die gleiche Wellenfunktion beschrieben werden bzw. dasselbe Orbital besetzen, einen *antiparallelen Spin*. D.h., sie unterscheiden sich in ihrer Spinquantenzahl s [vgl. **MC-Fragen Nr. 172, 178, 179, 192, 194, 195, 197**].

Da sich in einem doppelt besetzten AO die beiden Spinrichtungen kompensieren, tritt insgesamt kein magnetisches Moment auf. Das Spinnmoment eines mit zwei (*gepaarten*) Elektronen besetzten Orbitals ist Null. Substanzen, die nur doppelt besetzte Orbitale enthalten, sind *diamagnetisch* [vgl. **MC-Frage Nr. 192**].

Enthält ein Atom (Molekül, Ion) *ungepaarte Elektronen*, d. h. nur mit einem Elektron besetzte Orbitale, so ergibt sich ein magnetisches Moment, dessen Größe durch die Zahl der insgesamt vorhandenen ungepaarten Elektronen bestimmt ist. Solche Substanzen sind *paramagnetisch* und werden auch als **Radikale** bezeichnet [siehe auch ► Kap. 1.4.4.4 und **MC-Frage Nr. 193**].

1.1.5.2 Orbitalbesetzung, Hundsche Regel

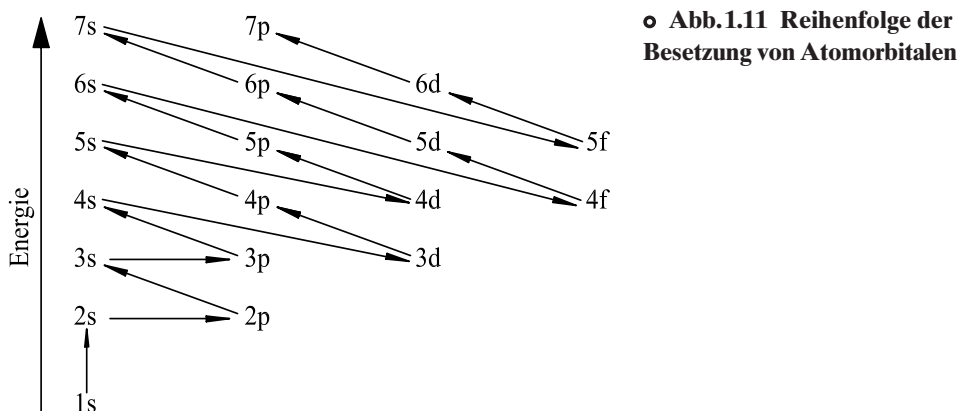
Ein Atomorbital kann

- unbesetzt (leer),
- nur mit einem Elektron oder
- *maximal mit zwei Elektronen* besetzt sein,

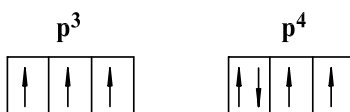
sofern die beiden Elektronen entgegen gesetzten (antiparallelen) Spin besitzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 172, 178–180, 192, 193**].

In einem mehrelektronigen Atom besetzen die Elektronen im **Grundzustand** (siehe ► Kap. 1.1.6.1) immer die *energieärmsten* zur Verfügung stehenden Zustände. Aus den möglichen Kombinationen der vier Quantenzahlen in Verbindung mit dem Energieniveauschema lässt sich dann die Besetzung der verschiedenen Zustände ableiten. Die daraus resultierende Verteilung der Elektronen eines Atoms auf die verschiedenen Orbitale wird **Elektronenkonfiguration** genannt (siehe ► Kap. 1.2.3). **Abb. 1.11** zeigt die Reihenfolge der Orbitalbesetzung in einem mehrelektronigen Atom [vgl. **MC-Fragen Nr. 178, 181, 182, 194, 199, 200, 224**].

Niveaus unterschiedlicher Energie werden in der Reihenfolge zunehmender Energie aufgefüllt, während (*entartete*) Zustände gleicher Energie (z. B. die drei 2p- oder die fünf 3d-Zustände) gemäß der **Hundschen Regel** zunächst nur *einfach* von Elektronen mit parallelem Spin besetzt werden. Die Hundsche Regel ist eine Folge der nega-



tiven Elektronenladung (geringere abstoßende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen) [vgl. MC-Fragen Nr. 181, 192, 193, 196, 198].



Die Elektronenzahl in einem Niveau wird als Index rechts oben an das Orbitalsymbol geschrieben. Die Kennzeichnung der Schale, zu der das Niveau gehört, erfolgt, indem man die zugehörige Hauptquantenzahl vor das Orbitalsymbol schreibt, z. B. $1s^2$, $2p^5$, $3d^8$ usw. (siehe auch ► Kap. 1.2.3).

Das Pauli-Prinzip sagt aus, dass im Grundzustand eines Atoms keine zwei Elektronen den gleichen Satz von Quantenzahlen aufweisen, also nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Besetzen zwei Elektronen das gleiche Orbital und stimmen somit in den Quantenzahlen n , l und m überein, so unterscheiden sie sich in ihrer Spinquantenzahl (s). Sie besitzen antiparallelen Spin.

Die Hundsche Regel der maximalen Multiplizität besagt, dass Elektronen sich so auf energiegleiche (entartete, degenerierte) Orbitale verteilen, dass eine maximale Anzahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin resultiert.

▣ Tab. 1.7 zeigt die Reihenfolge der Besetzung von s-, p-, d- und f-Orbitalen mit Elektronen unter Berücksichtigung der Hundschen Regel. Die Pfeile kennzeichnen die jeweilige Spinrichtung.

1.1.6 Angeregte Atome

1.1.6.1 Grundzustand, angeregter Zustand

Der **Aufbau der Elektronenhülle** eines Atoms gehorcht rein mathematisch beschreibbaren Gesetzen. Die Elektronen besetzen unter Beachtung des Pauli Prinzips und der

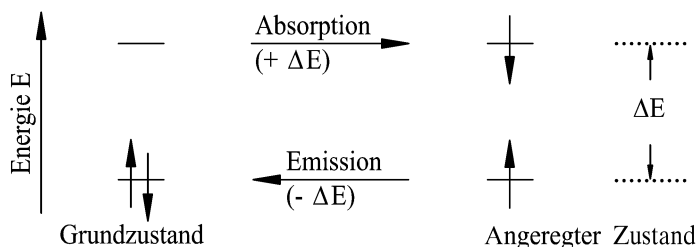
□ Tab.1.7 Reihenfolge der Besetzung der s-, p-, d- und f-Zustände

s	p	d	f
$\uparrow$ s ¹	$\uparrow$ — — p ¹	$\uparrow$ — — — — d ¹	$\uparrow$ — — — — — f ¹
$\uparrow\downarrow$ s ²	$\uparrow$ $\uparrow$ — p ²	$\uparrow$ $\uparrow$ — — — d ²	$\uparrow$ $\uparrow$ — — — — f ²
	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ p ³	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — — d ³	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — — — f ³
	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ p ⁴	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — d ⁴	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — — f ⁴
	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ p ⁵	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ d ⁵	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — f ⁵
	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ p ⁶	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — d ⁶	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — f ⁶
		$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — d ⁷	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ f ⁷
		$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ — d ⁸	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ f ⁸
		$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — d ⁹	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ f ⁹
		$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — d ¹⁰	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ f ¹⁰
			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — f ¹¹
			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ — f ¹²
			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — f ¹³
			$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ f ¹⁴

Hundschen Regel ganz bestimmte Orbitale. Maximal zwei Elektronen, sofern sie sich in ihrem Spin unterscheiden, können dasselbe Orbital besetzen; sie haben in bezug auf den Atomkern die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Jedes dieser Orbitale besitzt einen definierten Energieinhalt, wobei die Energie mit wachsender Entfernung des Elektrons vom Kern ansteigt.

Normalerweise befinden sich die Elektronen eines Atoms im energieärmsten Zustand, dem sog. **Grundzustand**. Der Grundzustand ist der stabilste Zustand eines Atoms. Außer den mit Elektronen *besetzten Orbitalen* existieren noch *unbesetzte Orbitale*, die einer höheren Gesamtenergie des Elektrons entsprechen.

Führt man einem Atom Energie in Form von thermischer, optischer oder elektrischer Energie zu, so können Elektronen von *energieärmeren* (inneren) auf *energiereichere* (äußere) *Zustände* (Schalen) angehoben werden, wie dies in **Abb. 1.12** schematisch dargestellt ist. Man nennt diesen Vorgang **Absorption**. Das Atom befindet sich danach nicht mehr im Grundzustand sondern in einem **angeregten Zustand**. Hierbei kann ein atomares Elektronensystem aber nur solche Energiebeträge aufnehmen, die



• Abb.1.12 Grundzustand und angeregter Zustand eines Atoms

exakt dem Energieunterschied zweier Elektronenzustände entsprechen [vgl. **MC-Fragen Nr. 167, 194, 201, 202, 204**].

Diese angeregten Zustände sind nicht stabil. Nach einer Lebensdauer von 10^{-9} bis 10^{-7} Sekunden gehen die Elektronen wieder in den Grundzustand, zumindest aber auf tiefere Energieniveaus zurück. Hierbei wird die der Differenz der beiden Zustände entsprechende Energie in Form elektromagnetischer Strahlung (Licht) definierter Wellenlänge ausgestrahlt. Man bezeichnet diesen Vorgang als **Emission**. Die Frequenz (ν) des ausgesandten Lichts hängt nach der **Planck-Einstein-Bedingung** mit der Energiedifferenz (ΔE) eines Elektrons vor und nach dessen Anregung wie folgt zusammen [vgl. **MC-Fragen Nr. 622, 623**]:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

ΔE = Energiedifferenz zweier Zustände

ν = Frequenz des Lichts

λ = Wellenlänge des Lichts

c = Lichtgeschwindigkeit

h = Plancksches Wirkungsquantum

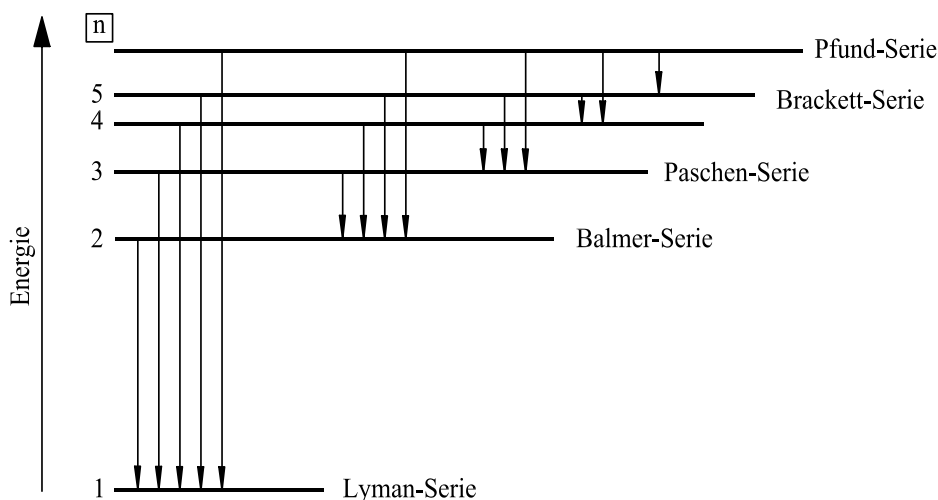
Die Photonenenergie (ΔE) des Lichts ist danach proportional zu seiner Frequenz und umgekehrt proportional zu seiner Wellenlänge. Kurzwelliges Licht ist energiereich, langwelliges Licht ist energiearm.

Da sich die Elektronen eines Atoms nur in ganz bestimmten Orbitalen mit definierten Energieinhalten aufhalten, kann auch nur Licht ganz bestimmter Frequenzen (ν) [Wellenlängen (λ)] emittiert werden. Es resultiert ein sogenanntes **Linienpektrum**. Eine **Spektrallinie** entspricht der Differenz zweier Energiezustände eines Elektrons. Die Frequenzen der emittierten Spektrallinien erlauben daher Rückschlüsse auf die Energiezustände eines Atoms. Die einzelnen Frequenzen eines solchen Linienspektrums stehen untereinander in einem bestimmten mathematischen Zusammenhang und lassen sich zu **Spektralserien** ordnen [vgl. **MC-Fragen Nr. 205–207**].

Anzumerken ist, dass die Energieabgabe aus angeregten Elektronensystemen auch *strahlungslos* erfolgen kann (*internal conversion*).

1.1.6.2 Spektrum des Wasserstoffatoms

Atomarer Wasserstoff ($H^\bullet$) kann z. B. in elektrischen Gasentladungsröhren aus molekularem Wasserstoff (H_2) dargestellt werden. Das entstandene Wasserstoffatom, das



• Abb.1.13 Zusammenhang zwischen den Elektronenübergängen und den Linien im Spektrum des Wasserstoffatoms

im Grundzustand über ein $1s$ -Elektron verfügt, ergibt nach der Anregung ein **Linien-spektrum** mit Linien im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Der Anregungsschritt lässt sich wie folgt beschreiben, wobei der angeregte Zustand häufig durch ein hochgestelltes Kreuz* gekennzeichnet wird [vgl. **MC-Fragen Nr. 215, 217**].



In •Abb. 1.13 ist der Zusammenhang zwischen den möglichen Elektronenübergängen und den Energiestufen des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl graphisch dargestellt. Die Frequenzen der emittierten Spektrallinien lassen sich nach folgender Formel berechnen,

$$\nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = 3,289 \cdot 10^{15} \cdot [1 / (n_1)^2 - 1 / (n_2)^2]$$

wobei n_1 der Hauptquantenzahl einer inneren und n_2 der einer weiter außen liegenden Elektronenbahn entspricht.

Die einzelnen Spektrallinien des Wasserstoffatoms erscheinen in fünf Serien. Unter einer *Serie* werden diejenigen Spektrallinien zusammengefasst, die ihr Entstehen Elektronenübergängen von beliebig hohen Werten von n_2 auf denselben Wert von n_1 verdanken. Zum Beispiel ergibt sich die linienreichste **Lyman-Serie** des Wasserstoffatoms durch die Rückkehr des Elektrons aus angeregten Zuständen ($n_2 = 2, 3, 4$ usw.) in den Grundzustand ($n_1 = 1$). Das Zustandekommen der **Balmer-Serie** erklärt man durch einen Übergang des angeregten Elektrons in ein Orbital mit der Hauptquantenzahl $n_1 = 2$. Die einzelnen Spektralserien des Wasserstoffs sind in ■Tab. 1.8 zusammen mit den jeweiligen Spektralbereichen aufgelistet [vgl. **MC-Fragen Nr. 169, 206, 216**].

▣ Tab.1.8 Spektralserien des Wasserstoffs

n_1	n_2	Name der Serie	Spektralbereich
1	2, 3, 4, ..	Lyman	Ultraviolett
2	3, 4, 5, ..	Balmer	Sichtbar
3	4, 5, 6, ..	Paschen	Nahes Infrarot
4	5, 6, 7, ..	Brackett	Infrarot
5	6, 7, 8, ..	Pfund	Fernes Infrarot

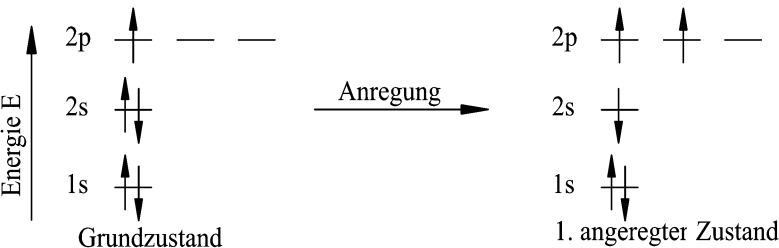
1.1.6.3 Emissionsspektrum, Absorptionsspektrum

Das von angeregten Atomen bei der Rückkehr in den elektronenenergetischen Grundzustand ausgesandte Linienspektrum wird *Emissionsspektrum* genannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 205, 206**]. Führt man die zur Anregung erforderliche Energie in Form von „weißem“ (sichtbaren), d. h. ein kontinuierliches Spektrum ergebendem Licht zu, so werden die einzelnen Anregungsbeträge diesem Licht entnommen. Demzufolge treten im kontinuierlichen Spektrum des weißen Lichts bei den Frequenzen (Wellenlängen), die vom Atom absorbiert werden, dunkle **Absorptionslinien** auf sonst durchgehend hellem Hintergrund auf (**Absorptionsspektrum**).

Bei der Absorption, d. h. einem Elektronenübergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand, ändert sich die **Elektronenkonfiguration**, hingegen bleibt die Gesamtelektronenzahl eines Atoms konstant. Wie ◉ Abb. 1.14 veranschaulicht, hat z. B. das **Boratom** im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ und im angeregten Zustand die Konfiguration $1s^2 2s^1 2p^2$ [vgl. **MC-Frage Nr. 209**].

Bezüglich weiterer Elektronenkonfigurationen in angeregten Zuständen wird auf die *Kommentierung* der **MC-Fragen Nr. 208, 210–213** im Fragenband verwiesen.

Die Absorption bzw. Emission von Energie durch Atome erfolgt in der Regel unter Beibehaltung des Elektronenspins. Liegen die zu bestimmenden Elemente als Salze vor, so erfolgt – z.B. in einer Flamme – eine homolytische Spaltung (Atomisierung) des Salzes unter Bildung von freien Metallatomen, die thermisch angeregt werden.



◉ Abb.1.14 Elektronenanregung im Boratom

1.1.6.4 Spektralanalyse, Flammenfärbung

Elemente senden im *atomaren* Zustand nach entsprechender Anregung Licht bestimmter „Farbe“ aus, das aus definierten, für das jeweilige Element charakteristischen *Spektrallinien* besteht.

Ein solches Linienspektrum kommt dadurch zustande, dass die im Atom befindlichen **äußeren Elektronen (Valenzelektronen)** durch die Anregung kurzzeitig auf ein höheres Energieniveau gehoben werden, und beim „Zurückspringen“ auf ein niederes Niveau die zugeführte Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge wieder abgegeben wird. Die inneren Elektronen werden hierbei nicht beeinflusst. Sie können erst durch Zufuhr wesentlich höherer Energiebeiträge angeregt werden. Die aus der anschließenden Lichtemission resultierenden Röntgenspektren werden im nachfolgenden Abschnitt behandelt (siehe ► Kap. 1.1.6.6).

Die *Anregungsbedingungen der Valenzelektronen* einzelner Elemente sind recht unterschiedlich. Bei den Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen genügt, falls die Verbindungen leicht flüchtig sind, die Temperatur der Bunsenflamme, bei manchen anderen muss man zur Gebläseflamme übergehen und bei den meisten Elementen benötigt man einen elektrischen Lichtbogen oder Funken (siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ► Kap. 11.4 „Atomemissionsspektroskopie“ und ► Kap. 11.5 „Atomabsorptionsspektrophotometrie“).

Die **Flammenfärbung** einer Bunsenflamme lässt demnach bei Alkali- und Erdalkalielementen unter bestimmten Bedingungen eine Aussage über deren Vorhandensein zu. Da sich jedoch die Farben der Linien einzelner Elemente überdecken können, ist die Anwendung eines Spektralapparates vorteilhafter (siehe auch Ehlers, **Analytik I**, ► Kap. 1.2.1). Zum spektralanalytischen Nachweis der Alkali- und Erdalkalielemente dienen die in ■ Tab. 1.9 zusammengestellten Spektrallinien [vgl. **MC-Fragen Nr. 218–220**].

■ **Tab.1.9 Flammenfärbung einiger pharmazeutisch wichtiger Elemente**

Element	Farbe und Wellenlänge der Spektrallinien
Lithium	670,8 nm Rot
Natrium	589,3 nm Gelb
Kalium	768,2 nm Rot und 404,4 nm Violett
Rubidium	780,0 nm Rot und 421,5 nm Violett
Caesium	458,0 nm Blau
Calcium	622,0 nm Rot und 533,3 nm Grün
Strontium	Mehrere rote Linien (650 - 660 nm), während die charakteristische blaue Linie bei 460,7 nm nur selten sichtbar wird
Barium	513,9 - 524,2 nm Schar grüner Linien
Thallium	ca. 527 nm Grün

Angeregte Atome emittieren beim Übergang in den Grundzustand Linienspektren. Die Emissionslinien können im sichtbaren (400–800 nm) sowie im nicht-sichtbaren (ultravioletten, infraroten) Spektralbereich auftreten. Die Lage der Spektrallinien ist charakteristisch für das angeregte Atom und kann zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des betreffenden Elements herangezogen werden.

1.1.6.5 Singulett-Zustände, Triplett-Zustände

In Atomen oder Molekülen, die eine *gerade Anzahl von Elektronen* enthalten, können alle Orbitale paarweise besetzt werden. Die entgegengesetzten Elektronenspins heben sich auf, sodass solche Substanzen kein Spinmoment besitzen. Diese elektronische Struktur wird **Singulett-Zustand** genannt [vgl. **MC-Frage Nr. 192**].

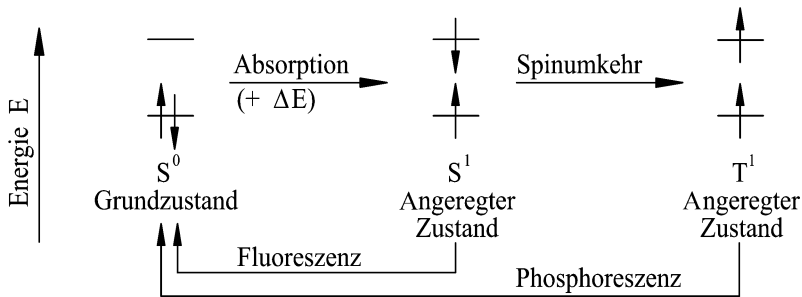
Absorbiert eine Substanz im Singulett-Grundzustand (S^0) ein Photon hinreichender Energie, so wird sie unter *Beibehaltung der Spinrichtung* in einen angeregten Singulett-Zustand (S^1) übergeführt. Angeregte Zustände sind als Zustände höherer Energie instabil und nur von kurzer Lebensdauer. Aus S^1 wird in der Regel ein Photon emittiert und das Elektron kehrt wieder in den Grundzustand (S^0) zurück. Dieser **Elektronenübergang [$S^1 \rightarrow S^0$]** wird **Fluoreszenz** genannt (siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ► Kap. 11.7 „Fluorimetrie“).

In S^1 kann aber auch eine *Spinumkehr* oder ein sog. **intersystem crossing** erfolgen und die Substanz geht in einen angeregten **Triplett-Zustand** (T^1) über. Infolge der Spinumkehr enthält das Molekül im Triplett-Zustand *zwei ungepaarte Elektronen* mit parallelem Spin. Im Allgemeinen ist der niedrigste angeregte Triplett-Zustand (T^1) energiereicher als der Singulett-Grundzustand (S^0), aber energieärmer als der erste angeregte Singulett-Zustand (S^1) [vgl. **MC-Fragen Nr. 194, 214**].

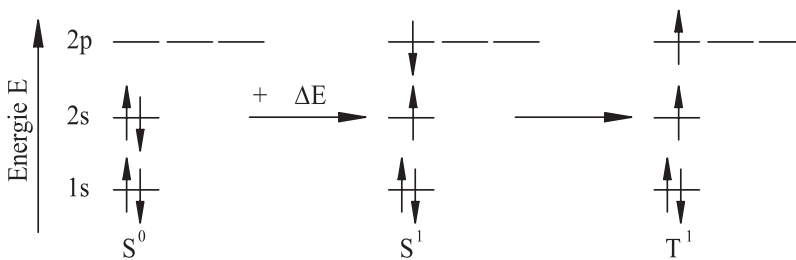
Bei vielen Verbindungen ist die beschriebene Umkehr des Elektronenspins in S^1 ein unwahrscheinlicher Vorgang, und der Triplett-Zustand spielt in der Photochemie dieser Substanzen keine Rolle. Bei manchen Substanzen besitzt die Spinumkehr jedoch eine endliche Wahrscheinlichkeit. Da der Prozess des intersystem crossing nur etwa 10^{-9} s benötigt und die Lebensdauer von S^1 in der Größenordnung von 10^{-8} bis 10^{-7} s liegt, erleiden in diesen Fällen fast alle angeregten S^1 -Zustände ein intersystem crossing zu T^1 .

Angeregte Triplett-Zustände sind mit einer Lebensdauer von ca. 10^{-5} s recht langlebig. Manchmal erreichen sie sogar eine Lebensdauer bis zu einer Sekunde. Ein Grund für die Langlebigkeit ist, dass sich beim Übergang nach S^0 der Spin eines Elektrons erneut umkehren muss. Der **Elektronenübergang [$T^1 \rightarrow S^0$]** wird als **Phosphoreszenz** bezeichnet.

In **Abb. 1.15** sind die elektronischen Vorgänge schematisch dargestellt, die sich beim Auftreten von Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Erscheinungen abspielen. Diese Vorgänge sollen am Beispiel des **Berylliums** nochmals verdeutlicht werden. Beryllium besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2$ und im ersten elektronisch angeregten Zustand die Konfiguration $1s^2 2s^1 2p^1$. Sind die Elektronen-



• Abb.1.15 Schematische Darstellung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz



• Abb.1.16 Singulett- und Triplett-Zustand des Berylliumatoms

spins in den Zuständen $2s^1$ und $2p^1$ antiparallel, spricht man von einem Singulett-Zustand, sind sie parallel, handelt es sich um einen Triplett-Zustand [siehe • Abb. 1.16 und MC-Frage Nr. 213].

1.1.6.6 Röntgenspektren, Moseley-Gesetz

Treffen durch ein Hochspannungsfeld beschleunigte Elektronen (Kathodenstrahlen) auf eine Anode, so werden sie durch die Atome des Anodenmaterials abgebremst. Sie besitzen danach aber immer noch soviel Energie, dass sie aus den Atomen des Anodenmaterials *Elektronen*, die sich auf *inneren Schalen* befinden, abspalten können. Die dadurch auf diesen Schalen entstandenen Lücken werden anschließend von Elektronen weiter außen liegender Schalen aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird in Form elektromagnetischer Strahlung sehr kurzer Wellenlänge (**Röntgenstrahlen**) ausgestrahlt.

Je nach dem Element, das als Anodenmaterial verwendet wurde, wird ein anderes Linienspektrum beobachtet. Die Röntgenspektren sind sehr einfach und bestehen nur aus zwei bis drei Gruppen von Spektrallinien, die als **K-, L- oder M-Serie** bezeichnet werden. • Abb. 1.17 veranschaulicht das Entstehen solcher Röntgenserien.

Wird z. B. ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen, so beobachtet man das sog. **K-Spektrum**, das durch Elektronenübergänge aus der L-, M-, N-Schale usw. zustandekommt. In der Regel wird nach der *Ionisierung* die Lücke in der K-Schale durch ein Elektron aus der L-Schale aufgefüllt, sodass die **K_α -Linie** die intensivste Linie im K-Spektrum ist. • Abb. 1.18 zeigt das Zustandekommen der K_α -Linie beim **Lithium**.

Für die Wellenlänge der K_α -Linie gilt:

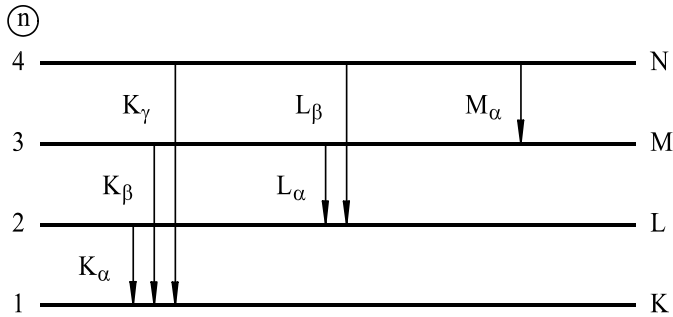


Abb.1.17 Schematische Darstellung des Entstehens der Röntgenserien

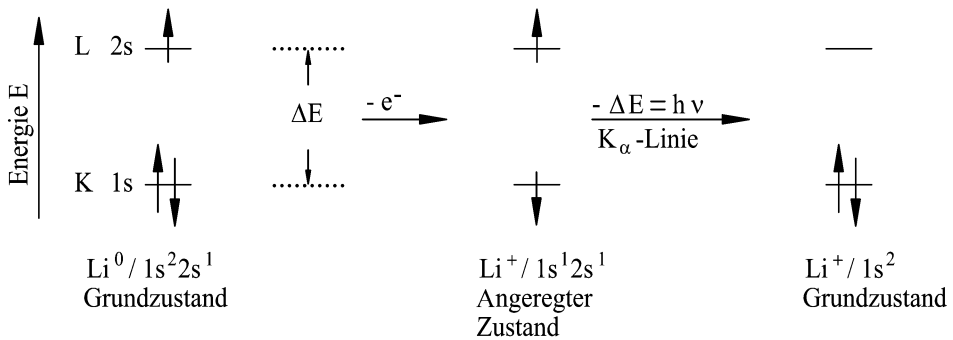


Abb.1.18 Entstehung der K_α -Linie des Lithiumatoms

$$1/\lambda = 3/4 \cdot R \cdot (Z-1)^2$$

Danach ist die *reziproke Wellenlänge* ($1/\lambda$ der emittierten K_α -Röntgenlinie eines Elements dem Quadrat der um Eins verminderten **Kernladungszahl** (Z) proportional. R wird als Rydberg-Konstante bezeichnet, die eine Naturkonstante darstellt. Diese als **Moseleysches Gesetz** bekannte Beziehung ermöglicht die eindeutige Festlegung der *Protonenzahl* (Kernladungszahl) eines Elements.

1.2 Periodensystem der Elemente (PSE)

1.2.1 Aufbau des Periodensystems

Das ursprüngliche Periodensystem der Elemente (PSE) von **Mendelejew** und **Meyer**, in dem die Elemente nach zunehmender *Atommasse* angeordnet waren, musste an mehreren Stellen korrigiert werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 221, 224, 226**].

In der heutigen Form des PSE sind die Elemente nach **steigender Protonenzahl (Ordnungszahl, Kernladungszahl)** schematisch in **Perioden** (horizontal) und **Gruppen** (vertikal) geordnet. Alle Nuclide mit einer bestimmten Kernladung stehen an derselben Stelle im PSE und bilden zusammen ein **Element**. Eine alphabetische Auflistung der Elemente, ihrer Symbole und Massen findet sich im Anhang [vgl. **MC-Fragen Nr. 222–224, 226, 298**].

Die Reihenfolge der Elemente im PSE nach steigender Ordnungszahl konnte von **Moseley** aus den Röntgenspektren der Elemente ermittelt werden.

1.2.2 Anordnung der Elemente, Perioden, Gruppen

1.2.2.1 Perioden

Es gibt 7 Perioden. Sie werden mit *arabischen* Zahlen gekennzeichnet. *Periodennummer* und Hauptquantenzahl der äußersten Schale (Valenzschale) eines Elements stimmen überein.

Innerhalb einer Periode steigt die Ordnungszahl von links nach rechts jeweils um 1 an. In der Regel ist die relative Atommasse des Elements zur rechten größer. Ausnahmen von dieser Regel nennt man **Inversionen**. Beispiele hierfür sind die Elementpaare Ar/K – Te/I und Co/Ni. Die chemischen Eigenschaften der Elemente einer Periode differieren stark [vgl. **MC-Fragen Nr. 224–226, 302**].

1.2.2.2 Gruppen

Es gibt 16 Gruppen, 8 Haupt- und 8 Nebengruppen, wobei die VIII. Nebengruppe *drei* Elemente enthält (siehe  Abb. 1.20). Die Gruppen werden mit *römischen* Ziffern gekennzeichnet. (*Anmerkung:* In neueren Prüfungsfragen werden zur Kennzeichnung der Gruppennummer arabische Zahlen verwendet. Darüber hinaus werden nach IUPAC die Gruppen durchnummeriert, sodass das PSE dann insgesamt 18 Gruppen besitzt.)

n	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	¹ H							² He
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	¹⁹ K	²⁰ Ca*	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr*	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba*	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra*	¹¹³ Nh	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Mc	¹¹⁶ Lv	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og

o **Abb.1.19 Periodensystem der Hauptgruppenelemente**
 (An den mit einem Stern * markierten Stellen sind die jeweiligen Nebengruppen einzuordnen)

Für einige Hauptgruppen (HG) sind Trivialnamen gebräuchlich, wie z. B. **Alkalimetalle** (I.HG), **Erdalkalimetalle** (II.HG), **Chalkogene** (VI.HG), **Halogene** (VII.HG) und **Edelgase** (VIII.HG). Die übrigen Hauptgruppen werden jeweils nach dem ersten Element der betreffenden Gruppe benannt: **Borgruppe** (III.HG), **Kohlenstoffgruppe** (IV.HG), **Stickstoffgruppe** (V.HG). Neuerdings werden die Elemente der III. Hauptgruppe auch als **Erdmetalle** bezeichnet.

Die *Gruppennummer* eines Elements ist identisch mit der Zahl seiner Valenzelektronen. Da die Anzahl der Elektronen auf der äußersten Schale vorrangig die chemischen Eigenschaften eines Elements bestimmt, besitzen die Elemente einer Gruppe eine hohe Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und Verbindungsformen (*homologe Elemente*). Die Elektronen der weiter innen liegenden Schalen, insbesondere die der zweitäußersten, modifizieren diese Eigenschaften und führen zu graduellen Unterschieden innerhalb einer Gruppe [vgl. **MC-Fragen Nr. 225, 226**].

1.2.2.3 Hauptgruppenelemente

50 Elemente einschließlich der Edelgase sind in 8 Hauptgruppen angeordnet. Unter den Hauptgruppenelementen finden sich Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle (siehe auch ► Kap. 1.2.4.5).

o Abb. 1.19 zeigt ein gekürztes Periodensystem, das nur die Hauptgruppenelemente enthält, wobei links oben neben dem Elementsymbol die dazugehörige Ordnungszahl angegeben ist. Die Hauptgruppen sind mit einem römischen Zahlenwert und dem Buchstaben „a“ gekennzeichnet. Die Periodennummer entspricht der Hauptquantenzahl (n) der Valenzelektronen (siehe nachfolgendes ► Kap.). Ein vollständiges Periodensystem aller Elemente findet sich im Anhang [vgl. **MC-Fragen Nr. 227–241, 243–250, 252, 254, 256, 1865, 1891**].

1.2.2.4 Nebengruppenelemente (Übergangselemente)

68 Elemente einschließlich der inneren Übergangselemente sind in 8 Nebengruppen angeordnet. Alle Nebengruppenelemente sind *Metalle*. Zu den inneren Übergangselementen zählen auch die **Lanthanoide** (**Seltene Erden**) und **Actinoide** [vgl. **MC-Frage Nr. 225**].

n	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb
4	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe ²⁷ Co ²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn
5	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru ⁴⁵ Rh ⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd
6	⁵⁷ La*	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os ⁷⁷ Ir ⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg
7	⁸⁹ Ac*	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs ¹⁰⁹ Mt ¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn

◉ Abb.1.20 Periodensystem der Nebengruppenelemente

(An den mit einem Stern * markierten Stellen sind die Elemente der Lanthanoide und der Actinoide einzufügen)

Lanthanoide (Lanthanide)	⁵⁸ Ce - ⁵⁹ Pr - ⁶⁰ Nd - ⁶¹ Pm - ⁶² Sm - ⁶³ Eu - ⁶⁴ Gd - ⁶⁵ Tb - ⁶⁶ Dy - ⁶⁷ Ho - ⁶⁸ Er - ⁶⁹ Tm - ⁷⁰ Yb - ⁷¹ Lu
Actinoide (Actinide)	⁹⁰ Tb - ⁹¹ Pa - ⁹² U - ⁹³ Np - ⁹⁴ Pu - ⁹⁵ Am - ⁹⁶ Cm - ⁹⁷ Bk - ⁹⁸ Cf - ⁹⁹ Es - ¹⁰⁰ Fm - ¹⁰¹ Md - ¹⁰² No - ¹⁰³ Lr

◉ Abb.1.21 Lanthanoide und Actinoide

◉ Abb. 1.20 zeigt das Periodensystem der Nebengruppenelemente ohne die inneren Übergangselemente. Die Nebengruppen werden ebenfalls durch einen römischen Zahlenwert jedoch mit dem Zusatz „b“ gekennzeichnet; die Periodennummer (n) entspricht wiederum der Hauptquantenzahl der Valenzelektronen. Jede Reihe der Nebengruppenelemente umfasst **10** Elemente (Besetzung von 5 entarteten d-Niveaus). Die jeweils **14** Elemente (Besetzung von 7 entarteten f-Niveaus) der Lanthanoiden und Actinoiden sind in ◉ Abb. 1.21 zusammengestellt [vgl. **MC-Fragen Nr. 234, 242, 251, 255, 257–263**].

Wie bei den Hauptgruppenelementen sind auch bei den Nebengruppenelementen stetige Eigenschaftsänderungen zu beobachten, allerdings in abgeschwächter Form (siehe hierzu ► Kap. 1.2.4).

1.2.3 Elektronenkonfiguration der Elemente

Als **Elektronenkonfiguration** eines Atoms bezeichnet man die Verteilung seiner Elektronen auf die verschiedenen Orbitale, wobei zur Kennzeichnung die Hauptquantenzahl vor das Orbitalssymbol (s, p, d, f) geschrieben und die Zahl der Elektronen rechts

oben als Exponent angegeben wird. Aufgrund ihrer Elektronenstruktur lassen sich die Elemente in vier Gruppen unterteilen.

1.2.3.1 **Edelgase**

Mit Ausnahme des *Heliums* (Konfiguration $1s^2$) besitzen alle übrigen Edelgase für die Schale mit der Hauptquantenzahl (n) die **Konfiguration ns^2np^6** . Edelgase zeigen ein *diamagnetisches* Verhalten, d. h., alle Elektronenzustände liegen im Grundzustand paarweise mit Elektronen besetzt vor [vgl. **MC-Fragen Nr. 280, 1111**].

Diese **Edelgaskonfiguration $[ns^2np^6]$** scheint energetisch besonders stabil zu sein, was u. a. die extreme Reaktionsträgheit und die hohen Ionisierungsenergien (siehe ►Kap. 1.2.4.1) dieser Elemente beweisen. Lediglich mit Fluor und Sauerstoff bilden die schwereren Edelgase Verbindungen (siehe ►Kap. 2.1).

Die hohe Stabilität der Edelgaskonfiguration zeigt sich auch daran, dass neutrale Atome durch Elektronenabgabe oder Elektronenaufnahme Ionen mit einer Edelgaselektronenstruktur bilden. So werden Alkalimetalle durch Abgabe von einem, Erdalkalimetalle durch zwei und die Elemente der 3. Hauptgruppe durch Abgabe von drei Elektronen zu *Kationen oxidiert*. Umgekehrt werden Halogene durch Aufnahme von einem und Chalkogene durch Aufnahme von zwei Elektronen zu *Anionen reduziert*. Ionen wie **Li⁺**, **Be²⁺**, **H⁻** oder **D⁻** besitzen die Elektronenstruktur des Heliums ($1s^2$). Die Elektronenstruktur des Neons ($1s^22s^22p^6$) liegt vor in Ionen wie **Na⁺**, **Mg²⁺**, **Al³⁺**, **N³⁻**, **O²⁻** und **F⁻**. Ionen wie **K⁺**, **Ca²⁺**, **S²⁻** oder **Cl⁻** sind isoelektronisch mit der Elektronenstruktur des Argons ($\dots 3s^23p^6$). Die Edelgaskonfiguration des Kryptons ($\dots 4s^24p^6$) findet sich bei Ionen wie **Rb⁺**, **Sr²⁺** oder **Br⁻**. Die Ionen **Cs⁺**, **Ba²⁺** oder **I⁻** besitzen die Elektronenstruktur des Edelgases Xenon ($\dots 5s^25p^6$) [vgl. **MC-Fragen Nr. 280–292**].

1.2.3.2 **Hauptgruppenelemente**

Bei diesen Elementen wird beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts jeweils die äußerste Schale (**Valenzschale**) mit einem weiteren Elektron aufgefüllt. Bei den Hauptgruppenelementen sind mit Ausnahme der Valenzschale alle inneren Schalen voll besetzt bzw. besitzen eine ns^2np^6 -Konfiguration. Die Elektronen in der äußersten Schale werden **Valenzelektronen** genannt. Sie bestimmen die chemischen Eigenschaften eines Elements.

In Abhängigkeit vom Orbitaltyp des jeweils zuletzt hinzukommenden Elektrons kann man diese Elemente auch in s- und p-Elemente unterteilen.

▣ **Tab.1.10 Elektronenstruktur der Hauptgruppenelemente im Grundzustand**

Hauptgruppe	Konfiguration
Alkalimetalle	 ns^1
Erdalkalimetalle	 ns^2
Borgruppe	 $ns^2 np^1$
Kohlenstoffgruppe	 $ns^2 np^2$
Stickstoffgruppe	 $ns^2 np^3$
Chalkogene	 $ns^2 np^4$
Halogene	 $ns^2 np^5$
Edelgase	 $ns^2 np^6$

s-Elemente = I. und II. Hauptgruppe
 p-Elemente = III. bis VII. Hauptgruppe

In **Tab. 1.10** sind die Elektronenkonfigurationen der Hauptgruppenelemente hinsichtlich ihrer Gruppenzugehörigkeit nochmals aufgelistet. Die Elektronenkonfigurationen ausgewählter Hauptgruppenelemente finden sich im *Kommentarteil* des Fragenbandes [vgl. **MC-Fragen Nr. 267–279, 302, 1866, 1867**].

Bei der Ermittlung der Zusammenhänge zwischen der Stellung des Elements im PSE und der Struktur seiner Elektronenhülle (Schalenaufbau) sind folgende Gesetzmäßigkeiten zu beachten:

- Die Ordnungszahl entspricht der Gesamtzahl der Elektronen in der Atomhülle.
- Die Anzahl der Elektronen auf der äußersten Schale (Valenzschale) eines Hauptgruppenelements entspricht der Gruppennummer.
- Die Anzahl der mit Elektronen besetzten Schalen eines Elements ist gleich der Periodennummer.
- Mit Ausnahme des Heliums (2 Elektronen) besitzen alle Edelgase 8 Elektronen in der Valenzschale.

Zur *abgekürzten Schreibweise* von Elektronenkonfigurationen kann man die inneren Elektronen durch das in eckige Klammern gesetzte Elementsymbol des vorausgehenden Edelgases kennzeichnen. Zum Beispiel kann die Elektronenkonfiguration des Natriumatoms mit seinen 11 Elektronen wie folgt wiedergegeben werden:



1.2.3.3 Übergangselemente

Bei den Übergangsmetallen sind die beiden äußeren Schalen *nicht* vollbesetzt. Beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts werden die neu hinzukommenden Elektronen in die **d-Orbitale** der zweitäußersten Schale eingebaut. Bei diesen Elementen bestimmen sowohl die d-Elektronen der zweitäußersten als auch die s-Elektronen der äußeren Schale das chemische Verhalten. Es gibt insgesamt vier Reihen von Übergangselementen, bei denen jeweils die 3d-, 4d-, 5d- und 6d-Zustände mit Elektronen aufgefüllt werden.

Tab. 1.11 Valenzelektronenkonfiguration der ersten Nebengruppenelementperiode

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

In **Tab. 1.11** sind die Valenzelektronenkonfigurationen einiger Übergangselemente aufgelistet.

□ **Tab. 1.12 Allgemeine Zusammenhänge im PSE**

Chem. phys. Eigenschaften	Haupt- und Nebengruppen gemeinsam	Hauptgruppen	Nebengruppen
Metallcharakter		Metalle und Nichtmetalle. Metallcharakter nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts ab. In der Nähe der Diagonalen von links oben nach rechts unten stehen Halbmetalle (B → Te).	Nur Metalle. Hier stehen die stärker Kationen bildenden Elemente links oben, die stärker Anionen bildenden rechts unten.
Basizität der Hydroxide	Nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts und beim gleichen Element mit steigender Oxidationsstufe ab.	Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu.	Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl schwach zu.
Säuretypen	Durch die Stellung in der jeweiligen Gruppe gegeben.	Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu.	
Beständigkeit der Orthoverbindungen			
Anzahl der Außenelektronen		Identisch mit der Gruppennummer	Maximal zwei (s). Ausnahme: s. ► Kap. 1.2.3.3
Elektronegativität		Nimmt i. d. R. innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab, innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zu.	

□ Tab. 1.12 Allgemeine Zusammenhänge im PSE

Chem. phys. Eigenschaften	Haupt- und Nebengruppen gemeinsam	Hauptgruppen	Nebengruppen
Maximal mögliche Oxidationsstufe	Identisch mit der Gruppennummer	Ausnahme: O, F, Edelgase der VIII. Hauptgruppe, die diese nicht erreichen.	Ausnahme: Elemente der I. Nebengruppe, die diese überschreiten, und der VIII. Nebengruppe, die diese außer Ru und Os nicht erreichen.
Oxidationsstufenintervall		Oft zwei.	Meistens eins.
Beständigkeit der maximalen Oxidationsstufe		Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab.	Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu. Ausnahme: II. Nebengruppe.
Minimal mögliche Oxidationsstufe		Maximale Oxidationsstufe -8 = minimale Oxidationsstufe	
Thermische Beständigkeit der Hydride in der minimalen Oxidationsstufe		Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab.	
Basizität der Hydride		Nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab.	
Unstetige Änderung der chemischen Eigenschaften		Starke Eigenschaftsänderungen zwischen dem ersten und zweiten Element innerhalb einer Gruppe. Schrägbziehung!	

Anomalien in der Abfolge der Besetzung treten dann auf, wenn *halbbesetzte* oder *vollständig besetzte d-Schalen* resultieren, weil solche Elektronenkonfigurationen besonders stabil sind. Dies ist der Fall bei Cr, Ag, Au, Cu, Mo und Pd [vgl. **MC-Fragen Nr. 294–297, 1808**].

Cr:	[Ar]	3d ⁵ 4s ¹	Pd:	[Kr]	4d ¹⁰ 5s ⁰
Cu:	[Ar]	3d ¹⁰ 4s ¹	Ag:	[Kr]	4d ¹⁰ 5s ¹
Mo:	[Kr]	4d ⁵ 5s ¹	Au:	[Xe]	5d ¹⁰ 6s ¹

Da die s-Elektronen dieser Übergangsmetalle bei der *Ionisierung* bevorzugt abgespalten werden, ergeben sich für einige Ionen von Nebengruppenelementen folgende Elektronenkonfigurationen [vgl. **MC-Fragen Nr. 281, 293**].

Mn ²⁺ : [Ar] 3d ⁵	Cu ⁺ : [Ar] 3d ¹⁰	Zn ²⁺ : [Ar] 3d ¹⁰
---	---	--

1.2.3.4 Innere Übergangselemente

Lanthanoide (Seltene Erden) und **Actinoide** folgen im PSE den Elementen Lanthan bzw. Actinium und gehören in die 6. bzw. 7. Periode. Bei diesen Elementen werden die f-Niveaus der drittäußersten Schale sukzessive mit Elektronen aufgefüllt. Ihr chemisches Verhalten hängt somit von den drei letzten Schalen ab.

Lanthanoide	Auffüllung der 4f-Schale
Actinoide	Auffüllung der 5f-Schale

1.2.4 Periodische Eigenschaften der Elemente

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente variieren systematisch mit zunehmender Ordnungszahl, sodass die Stellung eines Elements im PSE allgemeine Aussagen über sein chemisches Verhalten zulässt. Einige dieser Eigenschaften werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen Eigenschaften, die den jeweiligen Haupt- und Nebengruppenelementen gemeinsam sind, und solchen, die nur für die Haupt- oder nur für die Nebengruppenelemente zutreffen. Eine tabellarische Zusammenstellung über die wichtigsten *Zusammenhänge innerhalb des PSE* findet sich in ▣ Tab. 1.12. Die Abhängigkeit der *Oxidationszahl* von der Stellung des Elements im PSE wird im ► Kap. 1.12.1.3 behandelt.

1.2.4.1 Ionisierungsenergie (Ionisierungspotential)

Ionisation (Ionisierung) bedeutet die Ablösung eines oder mehrerer Elektronen aus der Elektronenhülle eines Atoms, Moleküls oder Ions.

Als *erste Ionisierungsenergie (1. IE)* bezeichnet man die Energie, die zur vollständigen Abtrennung des jeweils am schwächsten gebundenen Elektrons aus einem Atom oder Molekül im Gaszustand (g) aufzuwenden ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 301, 309, 314**].



Da bei der Ionisation die Anziehungskraft des Atomkerns gegenüber einem Elektron zu überwinden ist, muss bei einem Ionisierungsvorgang *stets* Energie zugeführt werden. Die Ionisierungsenergie, die ein *direktes Maß für den Energiezustand des betreffenden Elektrons* darstellt, hängt von folgenden Faktoren ab [vgl. **MC-Frage Nr. 310**]:

- Die Ionisierungsenergie ist umso geringer, je höher der Energieinhalt des jeweiligen Elektrons ist, d. h., je weiter das betreffende Elektron vom Atomkern entfernt ist.
- Im Allgemeinen nimmt die Ionisierungsenergie mit wachsender Kernladung zu und mit wachsendem Atomradius ab.

Daraus folgt, dass innerhalb einer *Periode* des PSE die Ionisierungsenergie von links nach rechts ansteigt (wachsende Kernladung, abnehmender Atomradius). Somit besitzen innerhalb einer Periode die *Edelgase* die jeweils höchsten Ionisierungspotentiale [siehe auch **Abb. 1.22** und **MC-Fragen Nr. 310, 1275, 1276, 1868**].

Aus einem ähnlichen Grund ist auch die 2. IE beim Kalium ($[\text{Ar}]4s^1$) wesentlich höher als beim Calcium ($[\text{Ar}]4s^2$), weil im Gegensatz zum Calcium beim Kalium die Abspaltung eines zweiten Elektrons zu einem Verlust der Edelgaskonfiguration des K^+ -Ions führt.

In **Tab. 1.13** sind die Ionisierungsenergien der Elemente der 2. Periode des PSE aufgelistet. Die Ionisierungsenergien sind in Elektronenvolt (eV) angegeben. 1 eV entspricht $1,602 \cdot 10^{-19}$ Joule (J).

Innerhalb einer *Elementgruppe* des PSE nimmt die Ionisierungsenergie mit steigender Ordnungszahl von oben nach unten stark ab (Zunahme des Atomradius; das Elektron stammt aus einer weiter außen liegenden Schale), da hier die abschirmende Wirkung der inneren Elektronen die Erhöhung der Kernladung zu kompensieren vermag. **Tab. 1.14** enthält die Ionisierungsenergien der Elemente der I. Hauptgruppe des PSE [vgl. **MC-Fragen Nr. 299, 300, 310, 1868**].

Aufgrund ihrer Stellung im PSE ist für Metalle eine relativ niedrige, für Nichtmetalle eine relativ hohe Ionisierungsenergie charakteristisch.

■ **Tab. 1.13 Ionisierungsenergien der Elemente der 2. Periode**

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
IE (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

■ **Tab. 1.14 Ionisierungsenergien der Alkalimetalle**

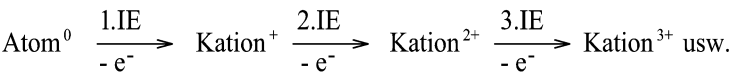
Element	Li	Na	K	Rb	Cs
IE (eV)	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9

■ **Tab.1.15 Ionisierungsenergien des Kohlenstoffs**

C-Atom	1.IE	2.IE	3.IE	4.IE	5.IE	6.IE
eV	11,3	24,4	47,9	64,5	391,9	666,8

■ Die Ionisierungsenergie hängt in hohem Maße von der Ladung des jeweiligen Atoms oder Moleküls ab.

Die Abspaltung eines zweiten Elektrons, d. h. die Ablösung eines weiteren Elektrons aus einem einwertigen Kation, erfordert mehr Energie als die Ablösung des ersten Elektrons aus einem neutralen Atom, weil mit der Ionisierung die Atome kleiner werden und die effektive Kernladung zunimmt. Die 2. Ionisierungsenergie eines Atoms ist daher beträchtlich größer als sein 1. Ionisierungspotential.



Es gilt: **1.IE < 2.IE < 3.IE < 4.IE < usw.**

Dies dokumentieren auch die in ■Tab. 1.15 aufgelisteten Ionisierungsenergien des Kohlenstoffs [vgl. **MC-Frage Nr. 1868**].

Ganz besonders groß ist die Zunahme der Ionisierungsenergie dann, wenn alle Elektronen einer Schale bereits abgespalten sind, und ein weiteres Elektron aus der nächstinneren Schale abgetrennt wird (z. B. 5.IE für $\text{C}^{4+} \rightarrow \text{C}^{5+}$).

In ●Abb. 1.22 sind die 1. Ionisierungsenergien der Hauptgruppenelemente in Abhängigkeit von ihrer Ordnungszahl aufgetragen.

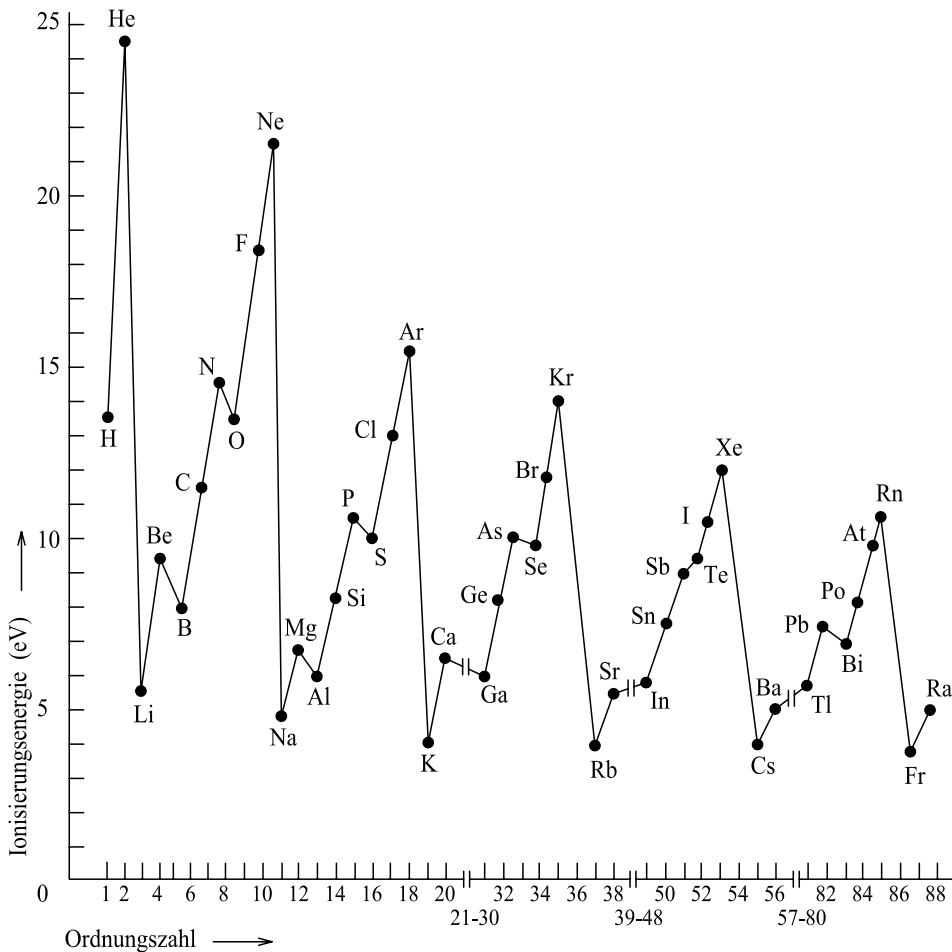
Die starke Zunahme der Ionisierungsenergie vom **Wasserstoff** zum **Helium** hin resultiert aus der erhöhten Kernladung.

Der nachfolgende starke Abfall zum **Lithium** hin ist eine Folge der Tatsache, dass hier das Valenzelektron (2s) zur 2. Schale gehört und die um eine Einheit gestiegene Kernladung durch die beiden 1s-Elektronen stark abgeschirmt wird.

Vom **Lithium** zum **Neon** hin nimmt die Ionisierungsenergie erwartungsgemäß wieder zu, weil die Kernladung stetig ansteigt und die Elektronen derselben Schale ein anderes Elektron aus der gleichen Schale kaum abschirmen.

Beim **Bor** beobachtet man eine deutliche Abnahme der Ionisierungsenergie, da die p-Elektronen etwas energiereicher sind als die s-Elektronen derselben Hauptquantenzahl.

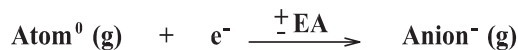
Die im Vergleich zu Sauerstoff erhöhte Ionisierungsenergie des **Stickstoffs** (Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^3$) wird mit der energetisch günstigeren *Halbbesetzung* des 2p-Zustandes erklärt.



• Abb.1.22 Ionisierungspotentiale der Hauptgruppenelemente

1.2.4.2 Elektronenaffinität

Unter **Elektronenaffinität** (EA) versteht man die mit der Aufnahme von Elektronen durch ein neutrales Atom (oder Molekül) im Gaszustand (g) verbundene Energie [vgl. MC-Fragen Nr. 301, 311, 313, 374, 1868].



Nähert sich ein Elektron einem Atom, so wird es vom Atomkern angezogen und von der Elektronenhülle abgestoßen. Je nachdem, ob die Anziehungs- oder Abstoßungskräfte überwiegen, wird bei der Anionenbildung Energie freigesetzt oder benötigt.

■ Tab. 1.16 informiert über die Elektronenaffinitäten einiger Nichtmetalle. Wie diese Tabelle ausweist, erfolgt die Bildung einfach negativ geladener Ionen in *exothermer Reaktion*, d. h., bei der Bildung einwertiger Anionen wird Energie frei (siehe auch

▣ **Tab.1.16 Elektronenaffinität von Nichtmetallen (in kJ mol⁻¹)**

+ 1 e ⁻				+ 2 e ⁻	
H	-73	F	-328	O	+704
P	-72	Cl	-349	S	+332
O	-141	Br	-325		
S	-200	I	-295		

► Kap. 1.9.3.4). Das *Maximum der Elektronenaffinität beim Chlor* ist damit zu erklären, dass hier die vom Fluor zum Chlor hin zunehmende Kernladung die Wirkung des wachsenden Atomradius übertrifft.

Die Bildung mehrfach negativ geladener Ionen [O²⁻, S²⁻, N³⁻] geschieht stets stark *endotherm*.

Innerhalb des PSE gelten im Allgemeinen für die Elektronenaffinität dieselben Zusammenhänge wie für die Ionisierungsenergie. Obwohl die Elektronenaffinität innerhalb einer *Periode* z. B. vom Lithium (EA: -60 kJ/mol) zu Fluor (EA: -328 kJ/mol) hin zunimmt (negativere Werte annimmt), kann diese Tendenz nur sehr einschränkend formuliert werden. Zum Beispiel ist die Angabe der EA für Stickstoff, die Edelgase oder die Erdalkalielemente wenig sinnvoll, da deren einwertige Anionen grundsätzlich instabil sind.

Bei der vergleichenden Betrachtung der EA-Werte zweier Elemente [Li (EA: -60 kJ/mol) vs. Be (EA: +19 kJ/mol) oder C (EA: -122 kJ/mol) vs. N (EA: + 7 kJ/mol)] spiegelt sich der Einfluss der *Elektronenkonfiguration* wieder. So ist im Vergleich zu Kohlenstoff die Aufnahme eines Elektrons durch ein N-Atom aufgrund der Halbbesetzung der 2p-Niveaus beim Stickstoff energetisch ungünstig. Auch nimmt die EA vom Li (Konfiguration 1s²2s¹) zum Be (1s²2s²) hin ab, weil beim Be die Aufnahme eines weiteren Elektrons (in ein 2p-Orbital) aufgrund der Vollbesetzung des 2s-Orbitals energetisch ungünstig ist.

1.2.4.3 Atomradius

Ein Atom hat keine definierte Oberfläche und kann nicht vermessen werden. Die Bestimmung der Atomgröße ist deshalb problematisch.

Bei *Metallen* bezeichnet man als Atomradius die Hälfte des mittels Röntgenbeugung bestimmten interatomaren Abstandes zweier Atomkerne im Metallgitter, während man für *Nichtmetalle* die halbe Bindungslänge der X-X-Einfachbindung als Atomradius annimmt.

Für den Atomradius ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten [vgl. **MC-Fragen Nr. 299, 304, 306, 307, 1783**]:

Die Atomradien nehmen innerhalb einer Periode des PSE von links nach rechts ab, weil bei konstanter Zahl der Elektronenschalen die Kernladung zunimmt und die Atome durch die größere elektrostatische Anziehung der höheren Kernladung quasi schrumpfen.

Die Radien der Elemente der 2. Periode des PSE sind in □ Tab.1.17 aufgelistet ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

□ **Tab.1.17 Atomradien der Elemente der 2. Periode des PSE**

Element	Li	Be	B	C	N	O	F
Radius (pm)	145	105	85	70	65	60	50

Innerhalb einer Gruppe des PSE nimmt der Atomradius infolge des Aufbaus einer jeweils neuen (äußeren) Elektronenschale von oben nach unten mit steigender Ordnungszahl zu.

□ Tab. 1.18 zeigt die Atomradien der Elemente der I. Hauptgruppe des PSE.

□ **Tab.1.18 Atomradien der Alkalimetalle**

Element	Li	Na	K	Rb	Cs
Radius (pm)	145	180	220	235	244

1.2.4.4 Ionenradius

Ionen entstehen, wenn elektrisch neutrale Atome (bzw. Moleküle) Elektronen aufnehmen oder abgeben.

Positiv geladene Ionen (Kationen) sind stets beträchtlich kleiner als die entsprechenden Atome, während *negativ geladene Ionen (Anionen)* erheblich größer sind. Ursache hierfür ist, dass bei Ionen im Gegensatz zu neutralen Atomen die Kernladungszahl nicht mehr der Zahl der Elektronen in der Hülle entspricht.

Kationenradius < Atomradius < Anionenradius

Durch die bei der *Kationenbildung* erfolgende Verringerung der Elektronenzahl wird die interelektronische Abstoßung schwächer, und der Kern kann die verbleibenden Elektronen stärker anziehen; die Ionen schrumpfen.

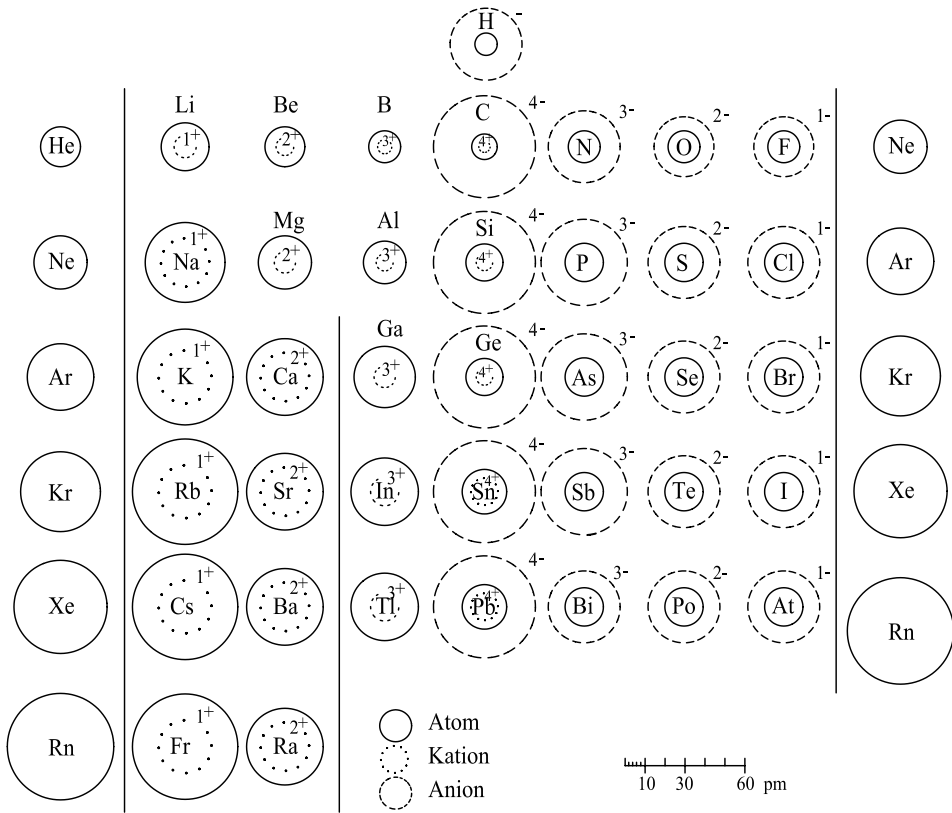


Abb.1.23 Atom- und Ionenradien von Hauptgruppenelementen

Bei der *Anionenbildung* erhöht sich die gegenseitige Abstoßung der Elektronen und die elektrostatische Anziehung durch den Atomkern ist geringer; die Valenzschale wird quasi aufgebläht.

Durch das Ungleichgewicht von Protonen- und Elektronenzahl in Ionen erfahren die Elektronen in Kationen eine größere und in Anionen eine kleinere elektrostatische Anziehung durch den Kern wie in einem neutralen Atom [vgl. **MC-Fragen Nr. 306–308**].

In Abb. 1.23 sind die Ionen- und Atomradien der Hauptgruppenelemente vergleichend gegenübergestellt.

Ionenradien können aus den kürzesten Abständen zwischen den Ionen eines *Ionenkristalls* (*Salzes*) ermittelt werden (siehe auch ► Kap. 1.3.2). Es gelten folgende Regeln:

Innerhalb einer *Gruppe* des PSE nehmen die Ionenradien von oben nach unten mit wachsender Kernladung zu (jeweils Aufbau einer neuen Schale) [vgl. **MC-Fragen Nr. 299, 300, 305, 308**].

In Tab. 1.19 sind die Ionenradien einiger Haupt- und Nebengruppenelemente aufgelistet. Aus dieser Tabelle lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten [vgl. **MC-Fragen Nr. 307, 308**]:

▣ **Tab.1.19 Ionenradien in pm** [$100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$]

O^{2-}	140	H^-	208	Li^+	68	Be^{2+}	31		
S^{2-}	184	F^-	136	Na^+	98	Mg^{2+}	65	Al^{3+}	51
Se^{2-}	198	Cl^-	181	K^+	133	Ca^{2+}	99	Sc^{3+}	81
Te^{2-}	221	Br^-	195	Rb^+	148	Sr^{2+}	110	Y^{3+}	93
		I^-	216	Cs^+	167	Ba^{2+}	135	La^{3+}	115

Bei gleicher Elektronenanordnung (sogenannte *isoelektronische Atomionen*) ist das negativ geladene Ion größer als das positiv geladene [z. B.: F^- (136 pm) > Na^+ (98 pm) oder Cl^- (181 pm) > K^+ (133 pm)].

Der Ionenradius nimmt für positive Ionen innerhalb einer Periode ab [z. B.: K^+ (133 pm) > Ca^{2+} (99 pm) > Sc^{3+} (81 pm)].

Sind von einem Element mehrere positiv geladene Ionen bekannt, so nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab [z. B.: Mn^{7+} (46 pm) < Mn^{3+} (62 pm) < Mn^{2+} (80 pm)].

Die Atome und Ionen der **Nebengruppenelemente** unterscheiden sich durch die Anzahl der Elektronen auf der *zweitäußersten Schale*. Dabei schirmen die jeweils in eine innere Schale neu eintretenden Elektronen die erhöhte Kernladung so stark ab, dass die Radien innerhalb einer Reihe von Übergangselementen nur noch wenig abnehmen.

In ▣Tab. 1.20 sind die Atom- und Ionenradien einiger 3d-Elemente zusammengestellt.

Die **Lanthanoide**, die sich nur im Aufbau der *drittäußersten Schale* (4f-Niveau) unterscheiden, bilden alle Ionen der Ladung +3. Innerhalb der Reihe der Lanthanoide nimmt der Ionenradius vom Lanthan [La^{3+} : 115 pm] zum Lutetium [Lu^{3+} : 85 pm] hin stetig ab (**Lanthanoidenkontraktion**). Dies ist eine Folge der wachsenden Kernladung bei gleichzeitiger Auffüllung einer inneren Elektronenschale.

▣ **Tab.1.20 Atom- und Ionenradien einiger Nebengruppenelemente**

Element	Elektronen-konfiguration	Atomradius (pm)	Ionenradius (pm)	
			Me^{2+}	Me^{3+}
Scandium	[Ar] $3d^1 4s^2$	160	-	81
Titan	[Ar] $3d^2 4s^2$	140	90	76
Vanadium	[Ar] $3d^3 4s^2$	135	88	74
Chrom	[Ar] $3d^5 4s^1$	140	84	69
Mangan	[Ar] $3d^5 4s^2$	140	80	66
Eisen	[Ar] $3d^6 4s^2$	140	76	64
Kobalt	[Ar] $3d^7 4s^2$	135	74	63
Nickel	[Ar] $3d^8 4s^2$	135	72	-
Kupfer	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	135	72	-
Zink	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	135	74	-

1.2.4.5 Metallischer und nichtmetallischer Charakter

Die Einteilung der Elemente in **Metalle**, **Halbmetalle** und **Nichtmetalle** gründet sich im wesentlichen auf ihre *elektrische Leitfähigkeit*.

Nichtmetalle sind **Isolatoren** und leiten den elektrischen Strom nicht. **Metalle** sind im Allgemeinen sehr gute elektrische Leiter. Ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. **Halbmetalle** [**Bor**, **Silicium**, **Germanium**, **Arsen**, **Tellur**] leiten den elektrischen Strom nur mäßig. Im Gegensatz zu Metallen nimmt ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu [siehe auch ► Kap. 1.6.2.2 und **MC-Fragen Nr. 580–594**].

Innerhalb einer **Periode** des PSE nimmt der metallische Charakter von links nach rechts ab [z. B. Na → Cl] und innerhalb einer **Gruppe** von oben nach unten zu [z. B. C → Pb oder N → Bi]. Kohlenstoff und Stickstoff sind typische Nichtmetalle, Blei und Bismut sind typische Metalle. Für den nichtmetallischen Charakter gelten innerhalb des Periodensystems die umgekehrten Regeln [vgl. **MC-Fragen Nr. 298, 300**].

Demzufolge stehen die typischen Metalle in den Hauptgruppen links und unten, die Nichtmetalle rechts und oben. Sie sind, wie ◉ Abb. 1.24 ausweist, durch eine diagonal vom Bor zum Astat hin verlaufende Reihe von Halbmetallen getrennt. *Alle Nebengruppenelemente sind Metalle*.

Man sollte sich allerdings bewusst sein, dass eine scharfe Trennungslinie nicht gezogen werden kann, und eine Reihe von Elementen in mehreren Formen auftreten.

So ist z. B. **Phosphor** sowohl in seiner weißen als auch in der roten Modifikation ein typisches Nichtmetall, während schwarzer Phosphor Halbmatalleigenschaften besitzt (siehe ► Kap. 2.5.10.2). Graues **Zinn** zeigt die Eigenschaften eines Halbmetalls, während weißes Zinn ein typischer metallischer Leiter ist (siehe auch ► Kap. 2.6.7.1).

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

◉ **Abb.1.24 Hauptgruppenelemente und Halbmetalle**

1.2.4.6 Schrägbeziehung

Die Erscheinung, dass das *erste Element einer Gruppe* des PSE in manchen Eigenschaften mehr dem *zweiten Element der folgenden Hauptgruppe* [Li → Mg; Be → Al; B → Si] ähnelt als seinem nächsthöheren Homologen, wird **Schrägbeziehung** genannt. Sie ist immer in vergleichbaren Ladungsdichten und in ähnlichen Atom- bzw. Ionenradien begründet [vgl. **MC-Fragen Nr. 264–266, 1787**].

Die Tatsache, dass **Lithiumverbindungen** mehr den Magnesium- als den Natriumverbindungen gleichen, beruht auf der deformierenden Wirkung dieser Kationen. Hierbei wird die durch die Zunahme des Kationenradius [Li⁺ → Na⁺; Be²⁺ → Mg²⁺]

bedingte Verringerung der deformierenden Wirkung (siehe ► Kap. 1.3.1.4) durch eine Zunahme der Kationenladung [$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$; $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$] wieder kompensiert.

So sind Li_2CO_3 und Li_3PO_4 zum Unterschied von den Carbonaten und Phosphaten der übrigen Alkalimetalle und in Übereinstimmung mit MgCO_3 bzw. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ in Wasser schwer löslich. Ferner besitzen die Fluoride und Hydroxide des Lithiums und Magnesiums ähnliche Löslichkeiten und Basizitäten. LiCl und MgCl_2 sind hygroskopisch, NaCl (!) hingegen nicht. Darüber hinaus bilden Li und Mg mit elementarem Stickstoff salzartige Nitride [Li_3N , Mg_3N_2], die in Wasser leicht zu Ammoniak hydrolysieren.

Metallisches **Beryllium** und **Aluminium** sind infolge der Bildung einer zusammenhängenden Oxidschicht gegenüber Säuren relativ inert. Auch sind $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ – im Gegensatz zum basischen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – amphotere Hydroxide.

Bor und **Silicium** stellen harte, schlecht leitende Elemente dar, während Aluminium ein dehnbares, elektrisch gut leitendes Leichtmetall ist. Bor bildet wie Silicium ein feuerbeständiges Oxid und ein mit Fluorwasserstoff (HF) reagierendes flüchtiges Fluorid. Bor- und Siliciumhydride sind flüchtig, leicht entzündlich und hydrolysierbar. Dagegen ist Aluminiumhydrid ein hochpolymerer Feststoff. Ferner zeigen $\text{B}(\text{OH})_3$ und $\text{Si}(\text{OH})_4$ einen zwar schwachen, aber deutlich sauren Charakter, während $\text{Al}(\text{OH})_3$ amphoter ist.

Schrägbeziehungen im PSE

Lithium/Magnesium
Beryllium/Aluminium
Bor/Silicium

1.2.4.7 Elektronegativität

Die **Elektronegativität** (EN) ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Kovalenzbindung das *bindende* Elektronenpaar anzuziehen. Die kovalente Bindung zwischen zwei Bindungspartnern stark unterschiedlicher Elektronegativität führt zu einer *polaren Atombindung* [siehe ► Kap. 1.4.5 und **MC-Fragen Nr. 301, 312, 315, 317, 318, 320**].

Die Elektronegativität hängt von der Ladung und der Größe eines Atoms ab. Die Elektronegativität wächst mit *zunehmender Kernladung* und *abnehmendem Atomradius*. Die Elektronen eines Moleküls sind aber dem elektrischen Feld *aller* Kerne ausgesetzt, sodass die Elektronegativität eines Elements in verschiedenen Molekülen mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen nicht genau denselben Wert besitzen kann. Daher ist die Elektronegativität eine zwar nützliche, physikalisch jedoch eine nicht exakte Größe [vgl. **MC-Fragen Nr. 316, 317**].

Da in den *Perioden* des PSE die Kernladung von links nach rechts ansteigt, ohne dass sich die Zahl der inneren Elektronen vermehrt, nimmt die Elektronegativität innerhalb einer Periode von links nach rechts zu. Innerhalb einer Gruppe nimmt sie hingegen von oben nach unten ab, weil die elektrostatische Wirkung des Kernfeldes auf die Valenz-

elektronen mit zunehmender Abschirmung durch die inneren Elektronen und wachsendem Atomradius kleiner wird [vgl. **MC-Fragen Nr. 299, 300, 302, 318, 320**].

Die *Elektronegativität* zeigt innerhalb des PSE den gleichen Gang wie die *Elektronenaffinität*. Beide Begriffe beschreiben die gleiche elektrostatische Anziehung zwischen Atomkern und Elektronen. Es besteht jedoch insofern ein Unterschied, als die Elektronenaffinität die Energie angibt, deren Auftreten mit der vollständigen Aufnahme eines Elektrons in das Elektronensystem des freien Atoms verbunden ist, während die Elektronegativität nur die partielle Anziehung der mit einem Bindungspartner gemeinsamen Elektronen innerhalb eines **kovalenten Moleküls** beschreibt.

Daraus ist abzuleiten, dass die Elektronegativität eines Elements physikalisch weniger klar definiert ist als seine Elektronenaffinität, sodass die Festlegung von Maßzahlen für die Elektronegativität auf experimentellem Wege nicht unmittelbar zugänglich ist, sondern nur indirekt erfolgen kann.

Als Regel kann gelten, dass die Elektronegativität eines Atoms dem *arithmetischen Mittel* aus seiner *Ionisierungsenergie* und seiner *Elektronenaffinität* proportional ist. Die Elektronegativität kann näherungsweise aus den *Bindungsenthalpien* berechnet werden [siehe ► Kap. 1.4.3.3 und **MC-Fragen Nr. 317, 319, 320, 328**].

Obwohl bisher keine eindeutigen Methoden zur Messung der Elektronegativität existieren, hat sich dieser Begriff in der Praxis für qualitative und halbquantitative Betrachtungen als äußerst nützlich erwiesen [vgl. **MC-Frage Nr. 317**].

In ▢ Tab. 1.21 sind die *relativen Zahlenwerte* der Elektronegativität (gerundete Werte) für eine Reihe wichtiger Elemente angegeben. **Fluor** wurde als dem *elektronegativsten Element* willkürlich der Zahlenwert **4,0** zugeordnet [vgl. **MC-Fragen Nr. 321–323**].

Man erkennt, dass die EN-Werte für **Metalle** in der Regel kleiner als 2 sind und für die meisten **Nichtmetalle** zwischen 2,5 und 4,0 liegen. Die Elemente **Kohlenstoff** und **Wasserstoff** stehen ziemlich genau in der Mitte der von 0,8 bis 4,0 reichenden Skala. **d-Elemente** besitzen Elektronegativitäten von 1,3 bis 2,4 und **f-Elemente** von 1,1 bis 1,2.

Die EN-Werte hängen auch vom Hybridisierungszustand des betreffenden Atoms ab. Im Allgemeinen nimmt die **Elektronegativität hybridisierter Atome** in folgender Reihe zu (siehe auch ► Kap. 1.4.2.3):

$$sp^3 < sp^2 < sp$$

Die Elektronegativitätsdifferenz zweier Bindungspartner bestimmt den ionischen bzw. kovalenten Charakter einer Bindung. Je größer die EN-Differenz zweier miteinander verknüpfter Atome ist, desto höher ist der ionische Anteil der Bindung und

▢ **Tab.1.21 Relative Elektronegativitäten nach Pauling (gerundete Werte)**

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

▣ **Tab.1.22 Ionencharakter von Kovalenzbindungen**

EN-Differenz	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
%-Ionencharakter	0	3	12	25	40	54	68
%-Kovalenzcharakter	100	97	88	75	60	46	32

desto polarer ist die Bindung, wobei das Atom mit der größeren Elektronegativität den partiell negativen Bindungspartner darstellt. Bei zwei gleichen Bindungspartnern wie im Brommolekül (Br_2) ist die EN-Differenz Null und es liegt der Idealfall einer unpolaren Atombindung vor. In ▣Tab. 1.22 sind für einige EN-Differenzen die prozentualen ionischen Anteile einer kovalenten Bindung aufgelistet [siehe auch ►Kap. 1.4.5 und **MC-Fragen Nr. 326, 374**].

Bei einer Elektronegativitätsdifferenz von 2 wie im BF_3 handelt es sich um eine Atombindung mit 54% Ionencharakter, bei kleineren Differenzen (z. B. NF_3) um vorwiegend kovalente, bei größeren Differenzen (z. B. NaF) um vorrangig ionische Bindungen. Für die metallische Bindung ist aufgrund der gleichartigen Bindungspartner eine Elektronegativitätsdifferenz ≤ 1 charakteristisch. Die Elektronegativitätsdifferenz im Fluorwasserstoffmolekül (HF) beträgt 1,8, im Iodwasserstoffmolekül (HI) 0,5. Aus diesen Werten lässt sich folgern, dass die HF -Bindung schwächer kovalent ist als die HI -Bindung [vgl. **MC-Fragen Nr. 324, 325, 374, 375**].

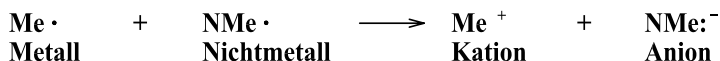
Die Elektronegativität ist ein Maß für die Tendenz eines Atoms, in einer Kovalenzbindung Elektronen anzuziehen. Die Elektronegativität wächst mit zunehmender Kernladung und abnehmendem Atomradius eines Elements. **Fluor** ist das elektronegativste Element, gefolgt von Sauerstoff, Chlor und Stickstoff. Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen vergleichbare EN-Werte.

1.3 Ionenbindung

1.3.1 Bildung von Ionen und Ionengittern

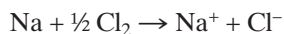
1.3.1.1 Bildung von Ionen und Salzen

Verbinden sich zwei Atome von *Elementen stark unterschiedlicher Elektronegativität* miteinander, so kann ein vollständiger Übergang von Elektronen von einem auf das andere Element erfolgen. Aus **Metallen** entstehen positiv geladene **Kationen**, aus **Nichtmetallen** negativ geladene **Anionen**, die sich aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladungen elektrostatisch anziehen.



Voraussetzung für die Bildung ionischer Substanzen ist im Allgemeinen, dass ein Bindungspartner eine relativ *niedrige Ionisierungsenergie* und der andere eine relativ *hohe Elektronenaffinität* besitzt [vgl. **MC-Fragen Nr. 342, 343**].

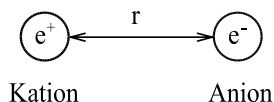
Die meisten Ionenverbindungen (**Salze**) resultieren daher aus Reaktionen von Elementen entgegengesetzter Bereiche des PSE. Es sind dies gewöhnlich Oxide, Sulfide und Halogenide der elektropositiven Metalle der I. bis III. Hauptgruppe sowie der Übergangsmetalle. Ein Beispiel dafür ist die spontane Bildung von Natriumchlorid (Na^+Cl^-) beim Überleiten von Chlorgas über metallisches Natrium [vgl. **MC-Fragen Nr. 1145, 1146, 1154**].



Auch *Blei* bildet in der zweiwertigen Stufe mehr oder weniger ionische Verbindungen. Während *Quecksilber(II)-fluorid* (HgF_2) einen salzartigen Charakter besitzt, bestehen die übrigen *Quecksilber(II)-halogenide* aus kovalent gebundenen HgX_2 -Molekülen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Darüber hinaus werden Salze von vielen Metallen mit mehratomigen Ionen (*Molekülionen*) wie z. B. **Oxoanionen** (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , u. a.) gebildet. Salze liegen auch vor in Verbindungen aus *komplexen Ionen* mit ihren Gegenionen ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) [vgl. **MC-Fragen Nr. 329, 333, 808**].

1.3.1.2 Bildung von Ionengittern, Coulomb-Kräfte

Kationen und Anionen können (zumindest in der Gasphase) als inkompressible „Ionenkugeln“ definierter Größe aufgefasst werden.



Die **Coulombsche Anziehungskraft** (K) zwischen Anionen und Kationen ist direkt proportional zum Produkt der beiden Ionenladungen und umgekehrt proportional zum Quadrat ihres Abstandes [$\sim r^{-2}$]. Darüber hinaus sind die Kräfte umgekehrt proportional zur Dielektrizitätszahl des Mediums, in dem sich die Ladungen befinden. Das **Coulomb-Gesetz** lautet [vgl. **MC-Fragen Nr. 334–341, 361, 369, 375**]:

$$K = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}$$

K = Anziehungskraft
 e^+ = Ladung des Kations
 e^- = Ladung des Anions
 r = Abstand der Ionen
 ϵ = Dielektrizitätszahl des Mediums

Elektrostatische Kräfte sind ungerichtet und räumlich allseitig wirksam. Sie bilden ein kugelsymmetrisches elektrostatisches Feld. Dies führt dazu, dass sich eine möglichst große Zahl von Ionen um ein als Zentralion herausgegriffenes, entgegengesetzt geladenes Teilchen gruppiert, wie dies **Abb. 1.25** zeigt.

Die zunächst aus einem Anion und einem Kation gebildeten **Ionenpaare** üben Anziehungskräfte auf weitere Ionen aus und bleiben deshalb als Einzelmoleküle nicht erhalten. Es kommt aufgrund der in allen Raumrichtungen gleich stark wirksamen Coulomb-Kräfte in exothermer Reaktion zur Bildung eines dreidimensionalen **Ionenkristalls**. Diese räumliche Struktur wird **Ionengitter** genannt. Der Aufbau des Ionenkristalls folgt hierbei rein geometrischen Gesichtspunkten, wobei das Verhältnis der **Ionenradien** eine entscheidende Rolle spielt (siehe auch ► Kap. 1.3.2.3). Die *Formel* einer Ionenverbindung gibt also nur das einfachste ganzzahlige Verhältnis der Ionen an [vgl. **MC-Fragen Nr. 342, 343, 349, 373, 374**].

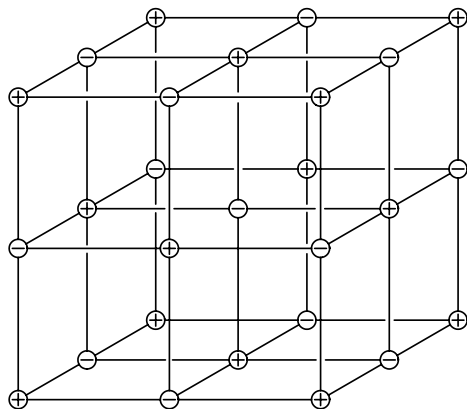


Abb. 1.25 Die Natriumchlorid-Struktur
 [+ = Na⁺-Ion, - = Cl⁻-Ion]

In einem Ionengitter werden die Bausteine ausschließlich durch allseitig wirkende Coulomb-Kräfte zusammengehalten, wobei das Prinzip der Elektroneutralität gewahrt ist. Dies bedeutet, dass in einem Ionenkristall die Summe der positiven Ladungen der Kationen mit der Summe der negativen Ladungen der Anionen übereinstimmt.

1.3.1.3 Ionenwertigkeit, Edelgaskonfiguration

Die **Ionenwertigkeit** (Ladungszahl) entspricht der Zahl der Elementarladungen eines Ions. Sie hängt in starkem Maße von der Anzahl der Valenzelektronen im Ausgangsatom ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 21, 25, 298**].

Hauptgruppenelemente nehmen Elektronen auf oder geben sie ab, wobei in der Regel Ionen entstehen, die mit Edelgasatomen *isoelektronisch* sind (**Edelgaskonfiguration**) (siehe ► Kap. 1.2.3.1).

1.3.1.4 Polarisation, Polarisierbarkeit

(siehe auch ► Kap. 1.4.5)

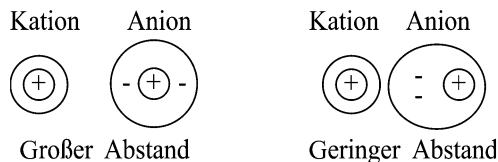
Zwischen zwei benachbarten Ionen existiert neben der Coulomb-Anziehung und der Elektronenabstoßung eine weitere Wechselwirkung, die durch die gegenseitige Polarisierung hervorgerufen wird. ► Abb. 1.26 veranschaulicht die Deformierung der Elektronenhülle großer Anionen durch kleine, hochgeladene Kationen.

Je kleiner und höher geladen ein Kation ist, desto mehr wird es dazu neigen, die Ladungsverteilung eines benachbarten Anions zu verzerren (**Deformation der Elektronenhülle**). Ein grobes Maß für diese Polarisierungskraft eines Kations ist sein **Ionenpotential**.

Die **Polarisierbarkeit** (Elektronenverschiebbarkeit) eines Anions nimmt mit seiner Größe zu. Von zwei sonst vergleichbaren Anionen ist das größere leichter polarisierbar, weil seine Elektronen vom Kern weiter entfernt sind. Von zwei isoelektronischen Anionen, wie z. B. $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$, wird das höher geladene stärker polarisierbar sein, weil die zusätzliche Elektron-Elektron-Abstoßung die Elektronenhülle aufbläht.

Daher wird bei den **Natriumhalogeniden** der ionische Anteil der Metall-Halogen-Bindung in der Reihenfolge Chlorid > Bromid > Iodid abnehmen, weil in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ die Polarisierbarkeit des Anions zunimmt.

Da Kationen im Verhältnis zu Anionen signifikant kleiner sind, kann die Polarisierung eines Kations durch ein Anion in den meisten Fällen vernachlässigt werden. **Cesiumfluorid** (CsF) ist wahrscheinlich eine Ausnahme!



► Abb. 1.26 Schematische Darstellung der Polarisierung der Elektronenhülle eines großen Anions durch ein kleines Kation

Die Polarisierbarkeit des Anions und die Polarisierungskraft eines Kations haben allerdings nur geringe Auswirkungen auf die Gitterenergie kristalliner Ionenverbindungen.

1.3.1.5 Ionenpotential

Zum Vergleich der Eigenschaften von Ionen mit unterschiedlicher Ladung und unterschiedlichem Ionenradius wird häufig das sog. **Ionenpotential** herangezogen. Das Ionenpotential $[z/r]$ ist definiert als Quotient aus der Ionenladung (z) und dem Radius (r) des Ions. $[z/r]$ kann als ein grobes Maß für die Stärke des von einem Ion ausgehenden elektrischen Feldes betrachtet werden.

Streng genommen ist aber ein Vergleich der chemischen Eigenschaften von Ionen aufgrund ihres Ionenpotentials nur auf Ionen mit gleicher Elektronenanordnung anwendbar. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass Ionen in Lösung solvatisiert vorliegen, sodass z. B. in wässriger Lösung der Radius des hydratisierten Ions maßgebend ist (siehe ► Kap. 1.3.3.2).

In ▢ Tab. 1.23 sind die Ionenpotentiale einiger Kationen aufgelistet.

Ionen mit ähnlichem Ionenpotential zeigen vergleichbare chemische Eigenschaften. So besitzen **Ammoniumsalze** und **Kaliumsalze** ähnliche Löslichkeiten. Auch **Beryllium-** und **Aluminiumverbindungen** zeigen ein ähnliches chemisches Verhalten.

1.3.2 Gitterenergie, Kristallstrukturen, Mischkristalle

1.3.2.1 Energiebilanz der Bildung von Salzen

Die Bildung von **Salzen** (Ionenverbindungen) aus einem Metall und einem Nichtmetall ist ein recht komplexer Vorgang, den man nach **Haber** und **Born** in eine Reihe von Teilschritten zerlegen kann (siehe ◉ Abb. 1.27).

Bevor ein Metall und ein Nichtmetall miteinander reagieren können, müssen aus den Elementen freie Atome entstehen und diese ggf. in den Gaszustand übergeführt werden. Hierfür sind die **Sublimationsenergie** (E_S) bzw. Verdampfungswärme und die **Bindungsenergie** (Dissoziationsenergie) ($1/2 E_B$) aufzubringen.

Die Bildung der Kationen geschieht ebenfalls unter Aufwendung von Energie (**Ionisierungsenergie**) (IE), während bei der Bildung einfach negativ geladener Anionen $[F^-, Cl^-, Br^-, I^-]$ Energie (**Elektronenaffinität**) (EA) frei wird. Die Bildung mehrwertiger Anionen $[O^{2-}, S^{2-}]$ erfordert hingegen wieder einen beträchtlichen Energieaufwand.

Die entgegengesetzt geladenen Ionen ziehen sich elektrostatisch an, bilden ein Ionenpaar und lagern sich schließlich in das Ionengitter ein. Dabei wird die **Gitterenergie** (U_G) frei, die im Allgemeinen die zur Ionenbildung benötigten Energiebe-

▢ Tab.1.23 Ionenpotentiale ausgewählter Kationen

Cs ⁺ 0,6	Rb ⁺ 0,7	NH ₄ ⁺ 0,7	K ⁺ 0,8	Na ⁺ 1,0	Li ⁺ 1,3	Ra ²⁺ 1,3	Ba ²⁺ 1,4	Sr ²⁺ 1,6	Ca ²⁺ 1,9
La ³⁺ 2,5	Ce ³⁺ 2,5	Mg ²⁺ 2,6	Y ³⁺ 2,8	Sc ³⁺ 3,6	Zr ⁴⁺ 4,6	Hf ⁴⁺ 4,6	Al ³⁺ 5,3	Be ²⁺ 5,9	Ti ⁴⁺ 6,2

träge deutlich übertrifft. Die Gitterenergie ist daher ein Maß für die „Bindungsstärke“ zwischen den Ionen eines Salzkristalls und ermöglicht die *exotherme Bildung von Salzen* aus ihren Elementen [vgl. **MC-Fragen Nr. 344, 345, 347, 352**].

Die Reaktionen eines Metalls mit einem zweiatomigen Nichtmetall kann auch mit Hilfe eines *Teilchenmodells* veranschaulicht werden.  Abb. 1.28 zeigt, dass sich die gebildeten Ionen in ihrer Größe deutlich von den Atomen unterscheiden, aus denen sie entstanden sind. Kationen sind erheblich kleiner als die jeweiligen Metallatome und Anionen sind größer als die jeweiligen Nichtmetallatome, aus denen sie gebildet wurden (siehe auch ►Kap. 1.2.4.4).

Im Ionengitter ist jedes Teilchen von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben, wie dies die  Abb. 1.25 und  Abb. 1.28 zeigen. Ihre *elektrostatische Anziehung* hält das Raumgitter zusammen. Im Gitter führen die Ionen lediglich Schwingungen um eine bestimmte Schwerpunktlage aus [vgl. **MC-Fragen Nr. 348, 350, 363**].

1.3.2.2 Gitterenergie, Born-Haber-Kreisprozess

Nähern sich zwei Ionen entgegengesetzter Ladung (e) bis zum Abstand (r), so sinkt ihre potentielle Energie um den Betrag (e^2/r), der sog. **Coulomb-Energie**. Die Ionen können sich einander aber nicht beliebig nähern, da sich bei zu starker Annäherung die gleichsinnig geladenen Elektronenhüllen abstoßen. Mit kürzer werdendem Abstand der beiden Ionen nehmen diese Abstoßungskräfte drastisch zu.

In  Abb. 1.29 ist die Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Kernabstand bei der Ionen graphisch dargestellt. Die potentielle Energie eines Ionenpaares zeigt bei einem bestimmten Abstand r_0 ein Minimum. Es stellt sich also ein *Gleichgewichtszustand* zwischen Anziehung und Abstoßung ein. Für NaCl beträgt $r_0 = 238$ pm.

Zur exakten Bestimmung der Gitterenergie eines dreidimensionalen Ionenkristalls müssen die Coulomb-Energie und die Abstoßungsenergie der Elektronenhüllen bekannt sein, wobei sich letztere nur schwer berechnen lässt. Die Gitterenergie (U_G) ist um rund 10% kleiner als die Energie der Coulomb-Anziehung allein.

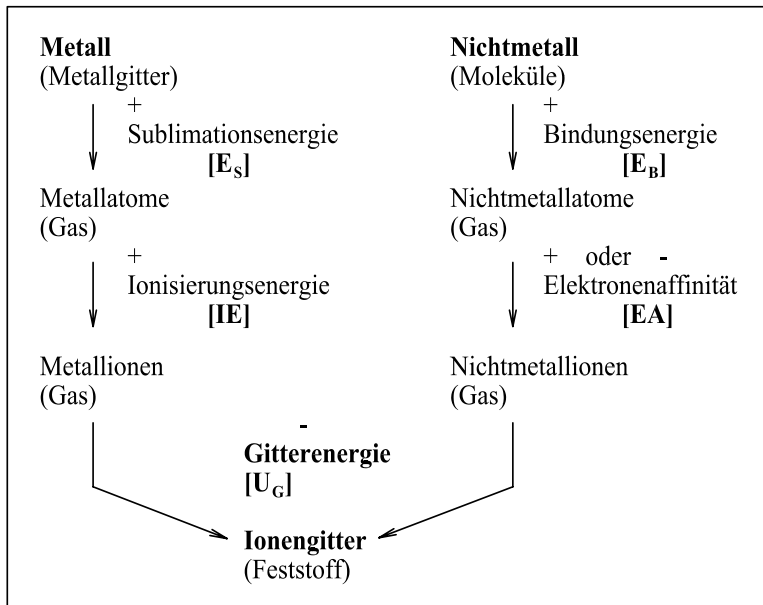
$$\text{Gitterenergie} = \text{Coulomb-Energie} - \text{Abstoßungsenergie}$$

Es zeigt sich aber, dass die **Gitterenergie** sehr gut durch den Ausdruck

$$U_G \sim k \cdot e^2 / r$$

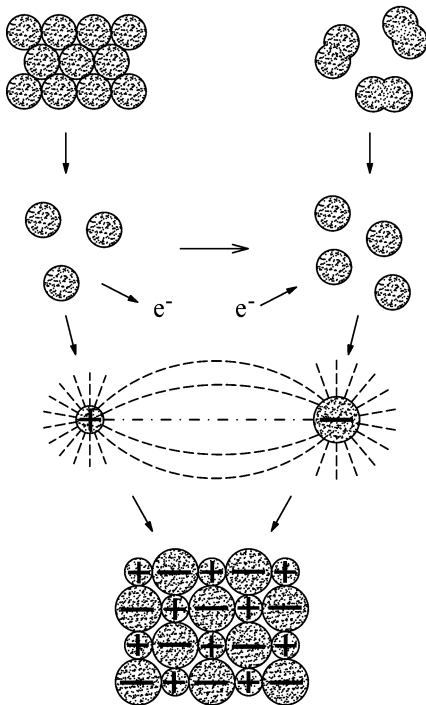
beschrieben werden kann. Die Gitterenergie ist daher umso größer, je kleiner und höher geladen die Ionen des Kristalls sind. Sie ist den Ionenladungen direkt und dem Kernabstand (Summe der Ionenradien) umgekehrt proportional [vgl. **MC-Fragen Nr. 345, 1804**].

Die Gitterenergie lässt sich nur in sehr wenigen Fällen direkt messen. Sie kann aber durch den **Born-Haber-Kreisprozess** zu experimentell leicht zugänglichen thermodynamischen Größen in Beziehung gesetzt und somit indirekt ermittelt werden. Der Born-Haber-Zyklus ( Abb. 1.30) basiert auf dem **Satz von Hess**, wonach die Enthalpie einer chemischen Reaktion einen festen Betrag besitzt, unabhängig davon, in wie vielen Einzelschritten der Gesamtprozess verläuft [siehe ►Kap. 1.9.3.6 und **MC-Fragen Nr. 344–346**].

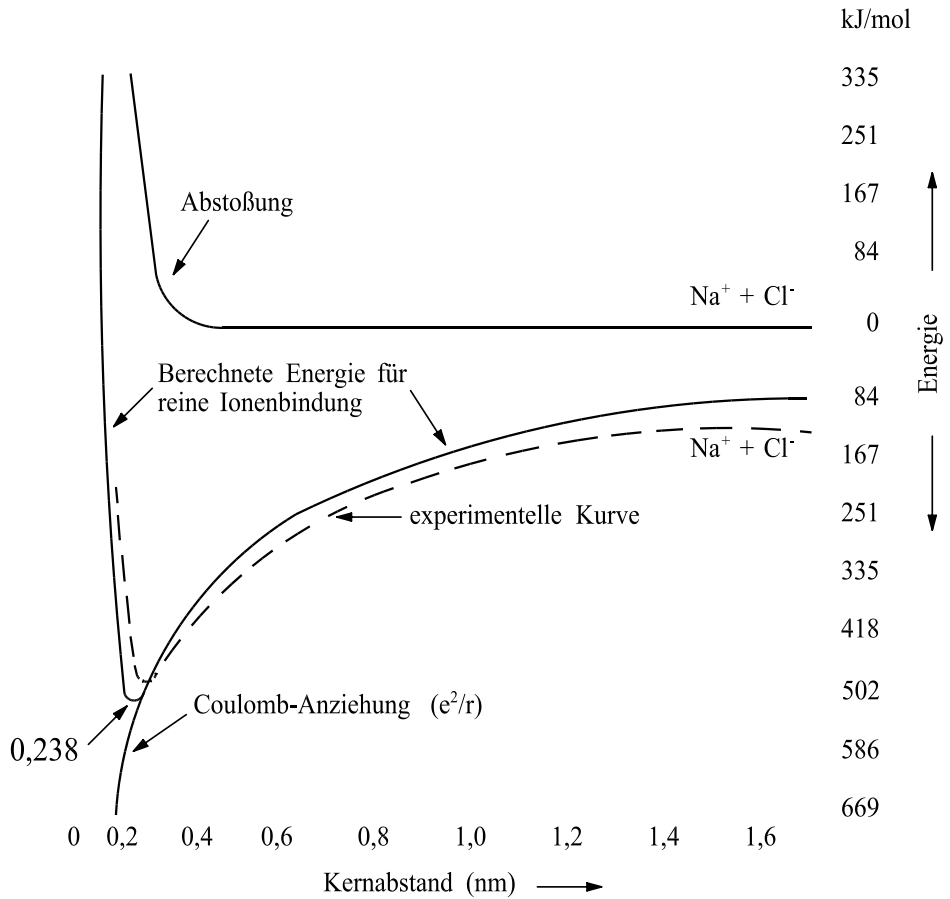


o Abb.1.27 Energien bei der Bildung von Ionenverbindungen

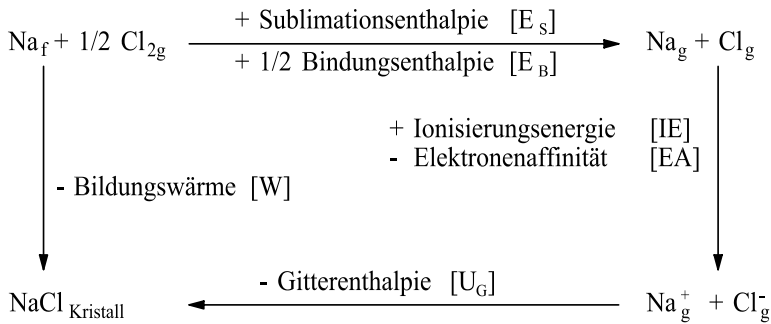
[+ : für diesen Teilschritt wird Energie benötigt - : bei diesem Teilschritt wird Energie frei]



o Abb.1.28 Schematische Darstellung (Teilchenmodell) der Vorgänge bei der Bildung von Salzen aus ihren Elementen



• Abb.1.29 Potentielle Energie eines Ionenpaares als Funktion des Kernabstandes bei-der Ionen



• Abb.1.30 Born-Haber-Kreisprozess für NaCl (g = gasförmig; f = fest)

▣ Tab.1.24 Gitterenthalpien einiger Salze (in kJ mol⁻¹)

LiF	-1019	LiCl	-838	CaF ₂	-2611	MgS	-3347
LiCl	- 838	NaCl	-766	CaCl ₂	-2146	CaS	-3084
LiBr	- 798	KCl	-703	CaBr ₂	-2025	BaS	-2707
LiI	- 742	RbCl	-665	CaI ₂	-1920	MgO	-3929
		CsCl	-623			CaO	-3477
Al ₂ O ₃	-15100					BaO	-3042

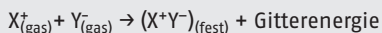
Danach ergibt sich für die Bildungswärme (W) eines Salzkristalls folgende Energiebilanz, worin die Abkürzungen die in • Abb. 1.30 genannte Bedeutung besitzen:

$$W = U_G - IE + EA - E_s - 1/2 E_B$$

Diese Gleichung gestattet die *Berechnung der Gitterenergie* (U_G), da alle übrigen Größen einer direkten experimentellen Messung zugänglich sind.

Die Gitterenergien (Gitterenthalpien) ausgewählter Salze sind in ▣ Tab. 1.24 angegeben [vgl. **MC-Fragen Nr. 351, 352, 1345**].

Die Energie, die bei der Vereinigung äquivalenter Mengen gasförmiger Kationen und Anionen zu einem festen Ionenkristall frei wird, nennt man Gitterenergie.



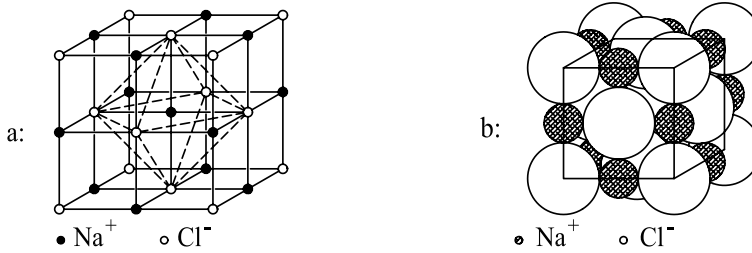
Um diesen Energiebetrag ist das dreidimensionale Ionengitter stabiler als die isolierten Ionen.

Die Gitterenergie stabilisiert den Ionenkristall. Es ist die Gitterenergie und nicht etwa die Tendenz zur Erreichung der Edelgaskonfiguration der gebildeten Ionen, die die stark exotherme Bildung vieler Salze aus ihren Elementen ermöglicht. Die Gitterenergie (Gitterenthalpie) ist umso größer, je kleiner und höher geladen die Ionen des Gitters sind.

1.3.2.3 Kristallgitter und Gittertypen

Unter einem **Kristallgitter** versteht man die allseitig räumliche periodische Wiederholung einer bestimmten Anordnung der Gitterbausteine. Von einem **Ionengitter** spricht man, wenn die einzelnen Gitterpositionen des Kristalls von Ionen besetzt sind.

In einem Ionengitter ist jedes Ion von einer bestimmten Anzahl Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben. Diese Zahl wird **Koordinationszahl** genannt. Die Koordination erfolgt hierbei durch das gesamte Raumgitter. Die Koordinationszahl ist keine willkürliche Größe. Sie ergibt sich aus geometrischen Faktoren, insbesondere dem **Radienverhältnis** von Kation und Anion. Ein großes Ion kann von vielen kleinen, aber nur von wenigen ebenso großen Ionen umgeben sein. Die Koordinationszahl macht keine Angaben über die Bindungsverhältnisse im Kristall.

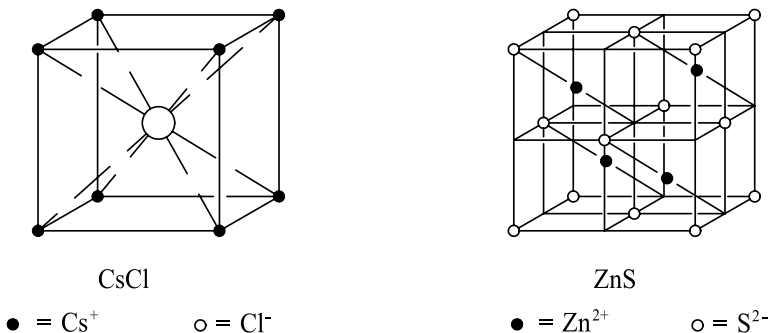


o Abb.1.31 Kochsalz-Kristall [a) Punktgitter b) Raumerfüllung]

Die Koordinationszahl eines Teilchens in einem Kristallgitter ist gleich der Zahl seiner nächsten Nachbarn. Die Struktur eines Ionengitters wird in erster Linie durch die Ionenladungen und das Verhältnis der Ionenradien bestimmt.

Beispielsweise beträgt im *kubisch-flächenzentrierten Natriumchlorid-Gitter* [NaCl] (o Abb. 1.31) die Koordinationszahl **6**. D.h., jedes Na^+ -Ion ist von sechs gleich weit entfernten Cl^- -Ionen und jedes Cl^- -Ion von sechs gleich weit entfernten Na^+ -Ionen umgeben. Im *kubisch-raumzentrierten Caesiumchlorid-Gitter* [CsCl] (o Abb. 1.32) haben beide Ionen die Koordinationszahl **8** und schließlich besitzen im *Zinksulfid-Gitter* [ZnS] (o Abb. 1.32) beide Gitterbausteine [Zn^{2+} , S^{2-}] die Koordinationszahl **4**. Demgegenüber sind aufgrund der unterschiedlichen Ionenladungen im *Fluorit-Gitter* [CaF_2] die Koordinationszahlen nicht mehr gleich. Beim Calciumfluorid-Gitter ist das Kation [Ca^{2+}] von **8** Anionen [F^-] und jedes Anion tetraedrisch von **4** Kationen umgeben [vgl. MC-Fragen Nr. 349–352].

Um die Koordinationszahlen in den chemischen Formeln zum Ausdruck zu bringen, wird häufig die sog. **Niggli-Schreibweise** verwendet, wobei im Zähler die Koordinationszahl des Kations und im Nenner die des Anions angegeben wird, z. B.:



o Abb.1.32 Die Caesiumchlorid- und Zinksulfid-Struktur

Allgemein lässt sich zur **Struktur eines Gitters** ausführen, dass jede Verbindung die Gitterordnung annehmen wird, die ihr die größte Stabilität, d. h. den niedrigsten Energieinhalt verleiht [vgl. **MC-Frage Nr. 349**].

Die zum *Energieinhalt eines Ionengitters* beitragenden Faktoren sind die elektrostatischen *Anziehungskräfte* zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen, die mit steigender Kernladungszahl abnehmen und die elektrostatischen *Abstoßungskräfte*, die sehr rasch ansteigen, wenn Ionen gleicher Ladung auf engem Raum zusammengedrängt werden.

Somit sollte die optimale Anordnung der Bausteine für einen Kristall diejenige sein, die es der größtmöglichen Zahl entgegengesetzt geladener Teilchen erlaubt, sich zu berühren, ohne dass dabei Ionen gleicher Ladung miteinander in Wechselwirkung treten.

Die stabilste Struktur einer Substanz besitzt die größtmögliche Gitterenergie, die bei der jeweils dichtesten Teilchenanordnung auftritt.

Da aber in einem Ionenkristall in jedem kleinsten Kristallbereich Elektroneutralität herrschen muss, kann die Koordinationszahl nicht die geometrisch höchstmögliche der *dichtesten Kugelpackung* sein, bei der ein Gitterbaustein von **12** anderen Gitterbausteinen umgeben ist (siehe auch ► Kap. 1.6.1.4). Die Koordinationszahl ist in Ionengittern stets kleiner.

Würde z. B. CsCl in der NaCl-Struktur kristallisieren, so würden die Cl⁻-Ionen durch die relativ großen Cs⁺-Ionen auseinandergedrängt werden. Eine solche Struktur wäre lockerer und somit energetisch weniger stabil. Wenn umgekehrt NaCl in der CsCl-Struktur kristallisieren würde, so müssten sich die Cl⁻-Ionen berühren und zwischen den Na⁺- und Cl⁻-Ionen wäre „leerer“ Platz vorhanden. Auch dies ist weniger stabil.

Diese Überlegungen zeigen, dass die **Kristallstruktur** eines Salzes vorrangig durch das **Radienverhältnis** der Ionen bestimmt wird. Bei reinen Ionenverbindungen ist die zugehörige Struktur nur stabil, solange das tatsächliche Radienverhältnis größer als ein berechneter Grenzwert ist. Wegen oft vorhandener kovalenter Bindungsanteile gibt es allerdings zahlreiche Ausnahmen. In ■ Tab. 1.25 sind die Grenzwerte der Radienverhältnisse einiger ausgewählter Salze aufgelistet [vgl. **MC-Frage Nr. 349**].

■ **Tab. 1.25 Grenzbadienverhältnisse wichtiger Strukturtypen von Ionenverbindungen**

Zusammensetzung [AX] [AX ₂] , [A ₂ X]		Radienverhältnis [r _{Kation} / r _{Anion}]
CsCl	CaF ₂	0,732
NaCl	TiO ₂	0,414
ZnS	Na ₂ O	0,225

1.3.2.4 Mischkristallbildung, Isomorphie

Wie erwähnt wird in Ionenkristallen die Struktur durch das Radienverhältnis und die Ladung der Ionen bestimmt. Die Art der Ionen spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Daher können sich gleichwertige Ionen ähnlicher Größe im Kristall verdrängen, ohne dass der Kristalltyp entscheidend geändert wird. Dieser Ersatz von Anionen und Kationen in einem Ionenkristall durch Fremdionen wird **Isomorphie** genannt. Sie führt zur Bildung von **Mischkristallen** (*feste Lösungen*) [vgl. **MC-Fragen Nr. 353–355**].

So können die K^+ -Ionen im festen **Kaliumchlorid** statistisch durch Rb^+ -Ionen bzw. die Cl^- Ionen durch Br^- -Ionen ersetzt werden. KCl und $RbCl$ bzw. KCl und KBr bilden Mischkristalle, die zwar in einer einheitlichen Struktur kristallisieren, jedoch keine definierte Zusammensetzung besitzen. Demgegenüber kristallisieren aus einer Lösung die beiden Substanzen $NaCl$ und KCl getrennt aus, da die Radien der Na^+ - und K^+ -Ionen zu verschieden sind, um sich im Kristall gegenseitig ersetzen zu können. Hingegen lassen sich die Na^+ -Ionen eines $NaCl$ -Gitters durch Ag^+ -Ionen ersetzen.

Auch bei Verbindungen mit isolierten Oxoanionen wird deren Kristallstruktur durch das Größenverhältnis von Kation zu Anion bestimmt. Es verwundert daher nicht, dass Substanzpaare wie $CaCO_3/MgCO_3$ oder $KMnO_4/KClO_4$ zueinander isomorph sind [vgl. **MC-Frage Nr. 357**].

Man nennt Substanzen, die in der gleichen Gitterstruktur kristallisieren, zueinander *isotyp*. Bei gleicher Raumbeanspruchung (und Ladung) der Ionen ist bei isotypen Verbindungen die Bildung von Mischkristallen häufig. *Voraussetzung* zur Mischkristallbildung ist die Gleichheit des Formeltyps und der Ionenabstände im Kristallgitter.

Bei der Mischkristallbildung (**Isomorphie**) unterscheidet man zwischen *vollständiger* und *unvollständiger*, je nachdem, ob der gegenseitige Ersatz der Ionen unbegrenzt (*Mischkristalle ohne Mischungslücke*) oder nur begrenzt (*Mischkristalle mit Mischungslücke*) möglich ist.

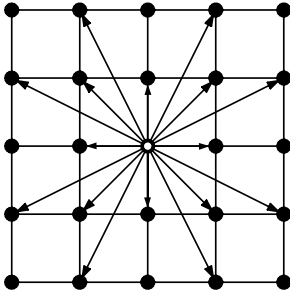
Substanzen, deren Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen schwankt, werden als *nichtdaltonoide* oder *berthollide Verbindungen* bezeichnet. Nichtdaltonoide Verbindungen sind z. B. **Eisen(II)-sulfid** $[FeS]$ und **Eisen(II)-oxid** $[Fe_{0,95}O]$, die in gewissem Umfang stets Fe^{3+} -Ionen enthalten, sodass zum Ladungsausgleich einige Gitterplätze (*Leerstellen*) unbesetzt bleiben müssen.

1.3.2.5 Allgemeine Eigenschaften von Festkörpern

Die Eigenschaften eines Festkörpers (siehe auch ► Kap. 1.8.5) hängen nicht nur von der Art der Gitterbausteine und den zwischen ihnen wirksamen Kräften ab, sondern auch von ihrer räumlichen Anordnung, d. h. von der *Struktur des Festkörpers*.

Das typische Merkmal einer *kristallinen Substanz*, bestehend aus Atomen, Ionen oder Molekülen, ist eine gesetzmäßige geometrische Ordnung. Nichtkristalline Feststoffe, z. B. frisch gefällte Niederschläge oder **Gläser**, in denen diese Fernordnung fehlt, nennt man *amorph*. In solchen Stoffen sind die Teilchen wie im Kristall zwar auch stark aneinander gebunden, die Ordnung innerhalb der Substanz ist jedoch *nicht völlig regelmäßig*.

Eine Folge des gesetzmäßigen Gitteraufbaus von *Idealkristallen* ist das Phänomen der **Anisotropie**. Man versteht darunter die Erscheinung, dass einige *physikalische*



• Abb.1.33 Veranschaulichung der Anisotropie
[Die Abstände benachbarter Teilchen auf verschiedenen, durch denselben Punkt gehenden Geraden hängen von der Richtung ab.]

Eigenschaften von Feststoffen wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit oder die Lichtabsorption *richtungsabhängig* sind. D.h., sie haben je nach der untersuchten Richtung im Kristall verschiedene Werte. Im Gegensatz dazu sind *amorphe Stoffe* und *Flüssigkeiten isotrop*, d. h., die Größe einer bestimmten Eigenschaft hängt nicht von der Raumrichtung ab.

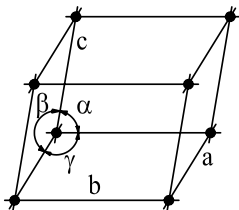
Die Ursache der Anisotropie ist darin zu sehen, dass die Teilchenabstände in einem Kristallgitter in unterschiedlichen Richtungen verschieden sind und sich dabei sprunghaft – je nach der untersuchten Richtung – ändern können, wie dies in •Abb. 1.33 schematisch dargestellt ist.

1.3.2.6 Elementarzelle, Gitterstrukturen

Ein Kristall stellt eine regelmäßige, räumliche Anordnung von Gitterbausteinen dar. Jedes derartige Raumgitter lässt sich in lauter kongruente (identische) Zellen zerlegen. Eine solche **Elementarzelle** kann als kleinste strukturelle Einheit betrachtet werden, deren vielfache, dreidimensionale Aufeinanderfolge schließlich den ganzen makroskopischen Kristall ergibt. Durch die Beschreibung dieser sich im Raumgitter immer wiederholenden Zellen wird gleichzeitig das gesamte Gitter beschrieben.

Größe und Form einer Elementarzelle sind, wie •Abb. 1.34 zeigt, durch ihre sechs **Gitterkonstanten** charakterisierbar. Hierzu zählen die drei Kantenlängen (a , b , c) sowie die drei Winkel (α , β , γ) zwischen ihnen.

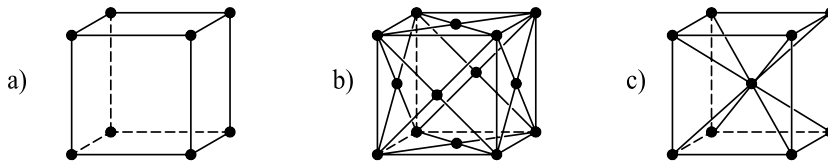
Insgesamt sind 7 Typen von Elementarzellen und somit 7 Kristallsysteme bekannt. In ■Tab. 1.26 sind die möglichen Elementarzellen zusammengestellt. Betrachtet man – wie in •Abb. 1.35 gezeigt – nicht nur Elementarzellen mit Gitterbausteinen an den Eckpunkten, sondern auch solche, bei denen Gitterbausteine auf den Flächen (*flächenzentrierte Elementarzelle*) oder im Zentrum (*innenzentrierte Elementarzelle*) lokalisiert sind, so existieren insgesamt 14 mögliche Kombinationen, die sog. **14 Bravais-Gitter**.



• Abb.1.34 Elementarzelle mit Gitterkonstanten

□ Tab.1.26 Typen von Elementarzellen

Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Steinsalz
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	weißes Zinn
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -Schwefel
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Kaliumchlorat
Triklin	$a \neq b \neq c$	α, β, γ	Kaliumdichromat
Hexagonal	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Quarz
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	Calcit



○ Abb.1.35 Die drei Typen des kubischen Raumgitters

- a) einfache kubische Elementarzelle
- b) flächenzentrierte kubische Elementarzelle
- c) innenzentrierte kubische Elementarzelle

Nach der *Art* der im Kristall vorhandenen *Teilchen* und den zwischen ihnen *wirkenden Kräften* kann man folgende Kristalltypen unterscheiden:

Ionenkristalle:

Ionen als Gitterbausteine, zwischen ihnen wirken Coulomb-Kräfte [NaCl, CaF₂]

Molekülkristalle:

Moleküle als Gitterbausteine, zwischen ihnen wirken van der Waals-Kräfte [CO₂]

Atomkristalle:

Durch kovalente Bindungen verknüpfte Atome als Gitterbausteine [Diamant]

Metallkristalle:

Delokalisierte Elektronen bewirken die Bindung zwischen den Metallatomen

Edelgaskristalle:

van der Waals-Kräfte bewirken den Zusammenhalt der Gitterbausteine [Ar]

Nur die **Molekül-** und **Edelgaskristalle** bilden einigermaßen scharf umgrenzte Gittertypen. Bei ihnen sind als diskrete Gitterbausteine Moleküle oder Einzelatome vorhanden. Den Zusammenhalt bewirken schwache van der Waals-Kräfte (siehe ►Kap. 1.7.1.2). Die Gitterenergien sind dementsprechend gering, die Kristalle sind weich und haben meistens niedrige Schmelzpunkte von < 300 °C. Bei Molekülkristallen, in denen zwischen den Molekülen *Wasserstoffbrückenbindungen* [Eis, Rohrzucker] wirksam sind, können die Gitterenergien größer sein (siehe auch ►Kap. 1.7.3). In den meisten Gittern treten aber Übergänge zwischen den verschiedenen Bindungsarten auf. Die unterschiedlichen Bindungstypen sind eigentlich nur bei den **Alkalihalogeniden**, beim **Diamant** und bei den typischen **Metallen** in reiner Form verwirklicht.

Betrachtet man nicht die vorhandenen Gitterbausteine, sondern den *räumlichen Bau* der Kristalle, so lassen sich folgende *Strukturtypen* unterscheiden.

Koordinationsstrukturen:	Dreidimensional-unbegrenzte Gitterverbände, in welchen keine kleineren, in sich abgegrenzte Atomverbände erkennbar sind [NaCl, Metalle, Diamant]
Schichtstrukturen:	Gitterbausteine sind zu Schichten geordnet; in zwei Dimensionen besonders enger Zusammenhalt der Bausteine [CdI ₂ , Graphit, Modifikationen des Phosphors und Arsens]
Kettenstrukturen:	Gitterbausteine sind zu Ketten geordnet; in einer Dimension besonders enger Zusammenhalt der Bausteine [CuCl ₂]

In den **Koordinationsstrukturen (Gerüststrukturen)** sind die Gitterbausteine dreidimensional durch chemische Bindungen miteinander verknüpft. Solche Substanzen sind sehr hart und besitzen hohe Schmelzpunkte. Sie leiten im Allgemeinen den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht.

Bei **Schichtstrukturen** wirken chemische Bindungen nur in zwei Richtungen des Raumes. Zwischen den Schichten sind oft van der Waals-Kräfte wirksam. Diese Substanzen sind weich, besitzen aber hohe Schmelzpunkte [vgl. **MC-Frage Nr. 721**].

Kettenstrukturen besitzen Verknüpfungen nur in einer Dimension des Raumes. Zwischen den Ketten wirken häufig van der Waals-Kräfte. Solche Substanzen haben eine faserige Gestalt und hohe Schmelzpunkte.

In den jeweiligen Gittern können die *Gitterbausteine Schwingungen* um ihre *Gleichgewichtslage* ausführen [vgl. **MC-Fragen Nr. 348, 350**].

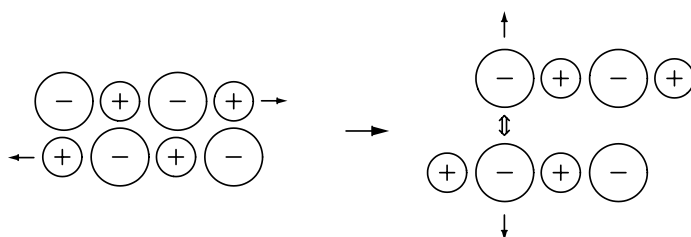
Die Struktur eines Festkörpers kann durch eine **Röntgenspektalanalyse** ermittelt werden. Im Allgemeinen besteht zwischen der stöchiometrischen Formel und der Struktur eines Feststoffes kein Zusammenhang.

1.3.2.7 Amorphe Feststoffe, Alterung

Im Gegensatz zu Kristallen sind amorphe Substanzen völlig *isotrop*, eine Folge der verminderten Ordnung der Teilchen. Allerdings ist die Vorstellung falsch, dass in amorphen Festkörpern die Teilchen vollkommen regellos angeordnet sind. Meistens herrscht im Nahbereich – in der Nachbarschaft eines bestimmten Teilchens – noch eine gesetzmäßige Ordnung, es fehlt lediglich die für einen Kristall charakteristische Fernordnung.

Ein Feststoff ist im amorphen, d. h. stark gittergestörten Zustand stets energiereicher als im kristallinen. Als Ursache von **Gitterstörungen** sind vor allem Dehnungen und Schrumpfungen des Gitters zu nennen. Diese **Defektstrukturen** nehmen mit steigender Temperatur zu.

Verbindungen im amorphen Zustand haben oft andere Eigenschaften als in kristalliner Form. So zeigen **Aluminiumhydroxid** [Al(OH)₃], **Kieselsäure** [Si(OH)₄] oder **Zinnsäure** [Sn(OH)₄] im *frisch gefällten Zustand* (als amorphe Hydroxide) ein ande-



• **Abb. 1.36 Effekt der Deformation von Ionenkristallen bei mechanischer Belastung (Sprödigkeit von Salzen)**

res Verhalten als im *gealterten Zustand* (als kristalline Hydroxide). Zum Beispiel wird das kristalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ viel schwerer von Säuren oder Basen angegriffen als das amorphe.

Der Grund hierfür ist einerseits die Verkleinerung der Oberfläche und andererseits der Abbau instabiler Stellen im amorphen Netzwerk bei der Kristallisation. Bei Raumtemperatur vollzieht sich die **Alterung** nur relativ langsam, bei höheren Temperaturen hingegen wesentlich schneller.

1.3.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Ionenverbindungen

Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, besitzen gewisse *typische Eigenschaften*. Es sind meistens *harte* und *spröde* Festkörper von hohem Schmelzpunkt. Beim Verschieben der Gitterebenen des Ionenkristalls gegeneinander als Folge einer mechanischen Belastung geraten Ionen gleicher Ladung in eine enge räumliche Nachbarschaft. Daraus resultieren abstoßende Kräfte und der Kristall zerbricht [siehe • Abb. 1.36 und **MC-Frage Nr. 363**].

Ionenverbindungen im *geschmolzenen* oder *gelösten* Zustand sind gute **elektrische Leiter**, während sie in kristalliner Form den Strom nicht leiten, da die Ionen im Kristall fest verankert sind und lediglich Schwingungen um ihre Schwerpunktlage ausführen können [vgl. **MC-Fragen Nr. 348, 350, 361**].

Ionenverbindungen sind häufig in polaren Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätszahl wie z. B. Wasser löslich. Sie lösen sich schlecht in unpolaren Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätszahl (siehe ► Kap. 1.3.3.2, ▣ Tab. 1.27).

Die obengenannten Eigenschaften sind aber typisch für Salze, sodass man gleichsetzen kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 360, 362**]:

Salze = Ionenverbindungen

Alle **Salzeigenschaften** beruhen auf dem Vorhandensein von Ionen, die sich elektrostatisch anziehen [vgl. **MC-Fragen Nr. 360, 364**]:

- Schwerflüchtigkeit als Folge hoher Gitterkräfte,
- Leitfähigkeit durch bewegliche Ionen,
- Löslichkeit durch Solvation der geladenen Gitterbausteine.

▣ **Tab.1.27 Dielektrizitätszahlen einiger Lösungsmittel**

Cyanwasserstoff	114,9	Methanol	32,6
Formamid	109,0	Ethanol	25,8
Wasser	80,5	Aceton	20,7
Dimethylsulfoxid	45,0	Ammoniak	17,0
Acetonitril	38,0	Pyridin	12,3
Dimethylformamid	36,1	Eisessig	6,2
Nitromethan	35,9	Diethylether	4,3

Bei gleichem Gittertyp und gleicher Ionenladung nehmen im Allgemeinen mit *wachsenden Ionenradien* die

- Höhe des Schmelzpunktes und Siedepunktes **ab**,
- thermische Ausdehnung und Kompressibilität **zu**,
- Härte **ab**.

Umgekehrt nehmen die erwähnten Eigenschaften bei gleichem Gittertyp und ungefähr gleichem Abstand der Ladungsschwerpunkte mit zunehmender Ionenladung zu [vgl. **MC-Fragen Nr. 358, 359, 362–364**].

1.3.3.1 Leitfähigkeit von Salzen

Infolge ihres ionischen Aufbaus leiten Salze den elektrischen Strom sowohl im *geschmolzenen Zustand* als auch in *wässriger Lösung*, weil beim Anlegen einer Spannung die positiv geladenen Kationen zur negativen *Kathode* und die negativ geladenen Anionen zur positiven *Anode* wandern und auf diese Weise den elektrischen Strom transportieren. Die Stromleitung durch wandernde Ionen wird als *Migration* bezeichnet.

Da anschließend an den Elektroden durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen eine Entladung eintritt, z. B. geschmolzenes NaCl bei der *Elektrolyse* an der Kathode zu metallischem Natrium reduziert und an der Anode zu elementarem Chlor oxidiert wird, ist die *Stromleitung* stets von einer *Zersetzung des Stromleiters* begleitet (**Leiter 2. Klasse**). Die Leitfähigkeit von Salzlösungen bzw. Salzschnmelzen nimmt mit steigender Temperatur zu, weil die Ladungsträger bei höheren Temperaturen beweglicher werden. Im festen Zustand sind Salze Isolatoren [vgl. **MC-Fragen Nr. 351, 360, 362–364**].

1.3.3.2 Solvation, Hydratation

(siehe auch ► Kap. 1.8.7.1)

Viele Stoffe lösen sich in Flüssigkeiten ohne chemische Reaktion; es entstehen **Lösungen**. Für das Auflösen einer Substanz sind zwei Erscheinungen von Bedeutung:

- die **Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff** (die **Solvation** oder **Solvatation**) sowie
- die durch **thermische Bewegung** der Teilchen bedingte **Dispersion**.

▣ Tab.1.28 Hydratationsenthalpien ausgewählter Ionen (in kJ mol⁻¹)

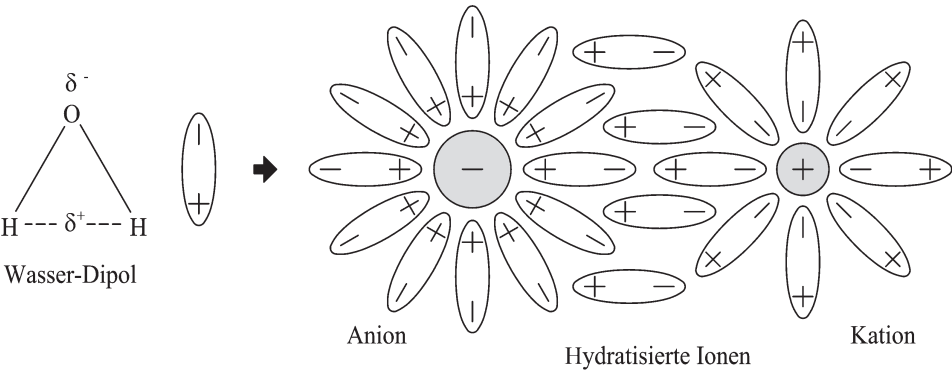
ΔH		ΔH		ΔH		ΔH	
H ₃ O ⁺	1083,7	Mg ²⁺	1907,9	Fe ²⁺	1958,1	HO ⁻	364,0
Li ⁺	507,5	Ca ²⁺	1577,4	Fe ³⁺	4485,2	F ⁻	510,4
Na ⁺	398,3	Sr ²⁺	1430,9	Zn ²⁺	2054,3	Cl ⁻	375,7
K ⁺	313,8	Ba ²⁺	1288,7	Hg ²⁺	1820,0	Br ⁻	341,8
Rb ⁺	289,1	Al ³⁺	4602,4	Ag ⁺	468,2	I ⁻	298,3
Cs ⁺	256,1	NH ₄ ⁺	292,9			NO ₃ ⁻	255,2

Die Solvation in Wasser als Lösungsmittel wird auch **Hydration** (oder **Hydratation**) genannt [vgl. MC-Frage Nr. 633, 750, 763, 1876].

Im Allgemeinen steigt die Löslichkeit eines Feststoffes mit zunehmender Temperatur. Für diese Regel existieren aber zahlreiche Ausnahmen (siehe ► Kap. 1.8.7.2).

Besonders stark sind die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff beim **Auflösen von Ionenkristallen**. Löst man Ionenkristalle z. B. in Wasser, so lagern sich die Wasserdipole an der Gitteroberfläche entgegengesetzt geladener Ionen an. Durch die dabei freiwerdende Energie werden einzelne Ionen aus dem Gitterverband herausgelöst und gehen in die wässrige Phase über. Die *Dielektrizitätszahl* (ϵ) des Wassers beträgt etwa **81**, d. h., die *Coulombsche Anziehungskraft* zwischen Kation und Anion ist in Wasser auf 1/81 der Coulomb-Kraft im Ionenkristall [$\epsilon = 1$] verringert worden (siehe ► Kap. 1.3.1). Die Wassermoleküle umhüllen (hydratisieren) schließlich die gelösten Ionen und bilden **Hydrate (Aquakomplexe)** [zur Struktur der Hydrathülle siehe ► Kap. 1.8.7.1 und MC-Fragen Nr. 358, 359, 361–365, 751].

In ▣Tab. 1.27 sind die *Dielektrizitätszahlen* einiger häufig genutzter Lösungsmittel (bei 20 °C) aufgelistet und in ◐Abb. 1.37 ist der *Vorgang der Hydratisierung* von Anionen und Kationen in wässriger Lösung nochmals schematisch dargestellt [vgl. MC-Fragen Nr. 1086, 1451, 1453].



◐ Abb.1.37 Bildung hydratisierter Ionen (δ^- , δ^+ geben die Ladungsschwerpunkte an)

Beim Auflösen von Ionenverbindungen wird das Kristallgitter zerstört. Hierbei lösen sich Ionenverbindungen im Allgemeinen in polaren Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätszahlen besser als in unpolaren Solventien. Wasser besitzt ein gutes Lösevermögen für Salze, weil Wasser aufgrund seiner hohen Dielektrizitätszahl die elektrostatischen Anziehungskräfte von Anionen und Kationen stark vermindert und als Dipol die Ionen gut solvatisieren kann.

Der Vorgang der *Solvatisierung* bzw. *Hydratisierung* von Ionen (oder Molekülen) ist stets mit einer Energieänderung verbunden. Es handelt sich hierbei um einen *exothermen Prozess*, bei dem Energie in Form von Wärme freigesetzt wird. Sofern die Gitterenergie eines Salzes nicht allzu groß ist, bewirkt die freiwerdende **Solvatationsenthalpie** (-energie) bzw. **Hydratationsenthalpie** (-energie), dass sich weitere Ionen aus dem Gitter solange herauslösen, bis dieses schließlich ganz aufgelöst ist. Die *Solvatationsenthalpie stabilisiert die gelösten Ionen* und ermöglicht letztlich das Auflösen eines Salzes [vgl. **MC-Fragen Nr. 752–754, 757, 758, 764**].

Alle Salze sind wasserlöslich, wenn auch mitunter nur in sehr geringem Maße, und alle gelösten Ionen sind in wässriger Lösung hydratisiert. Im Allgemeinen sind viele Salze wie z.B. *Alkaliacetate* oder *Alkalinitrate* in hydratisierte Einzelionen dissoziiert. Beim Lösen von Salzen in Wasser muss aber *nicht* immer eine vollständige Dissoziation erfolgen. Mitunter liegen die gelösten Salze auch als undissoziierte Ionenpaare vor [siehe ► Kap. 1.8.9.1 und **MC-Fragen Nr. 359–362**].

Ebenso wie die Gitterenergie hängt auch die **Hydratationsenthalpie** ($\approx e^2/r$) vom Radius und der Ladung der hydratisierten Ionen ab; beide Energiegrößen folgen dem gleichen Trend. Kleine und hoch geladene Ionen sind besonders stark hydratisiert. Den Einfluss der Ladung erkennt man daran, dass das Fe^{3+} -Ion eine mehr als doppelt so große Hydratationswärme entwickelt als das Fe^{2+} -Ion [vgl. **MC-Fragen Nr. 366, 367, 601**].

In ▢ Tab. 1.28 sind die Hydratationsenthalpien einiger Ionen aufgelistet. Innerhalb einer *Periode* des PSE nimmt die Hydratationsenthalpie von links nach rechts zu, während sie innerhalb einer *Gruppe* von oben nach unten abnimmt.

Besonders stark hydratisiert sind die *Ionen der Übergangsmetalle*, weil sich hier die freien Elektronenpaare von Wassermolekülen mit dem Elektronensystem des Ions, das noch *unbesetzte d-Orbitale* enthält, überlagern können. Dies bedeutet aber eine Änderung im Elektronenzustand der solvatisierten Ionen, was sich häufig durch eine *Farbänderung* bemerkbar macht. So ist z. B. das freie Cu^{2+} -Ion farblos, das hydratisierte $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion hingegen *blau* gefärbt.

Zum Zerfall eines Kristallgitters in Ionen oder Einzelmoleküle beim Lösen der Substanz in einem Solvens muss die Gitterenergie überwunden werden. Die freie Enthalpie des Lösevorgangs errechnet sich aus der Differenz der freien Gitterenthalpie und der freien Solvatationsenthalpie (Hydratationsenthalpie). Die Gitterenergie kann größer oder kleiner sein als die Solvatationsenergie, so dass Lösevorgänge exotherm oder endotherm verlaufen. Die freie Hydratationsenthalpie, die die gelösten Ionen stabilisiert, nimmt mit zunehmendem Ionenradius bei steigender Ordnungszahl ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 361, 366, 367, 752–758, 762**].

Beim Lösen von Substanzen, die *nicht* aus Ionen aufgebaut sind, sondern aus *Molekülen* bestehen, sind die erwähnten Wechselwirkungen beim Lösevorgang naturgemäß geringer. Um hier eine merkliche Solvation zu erzielen, müssen Anziehungskräfte zwischen gelösten Teilchen und Lösungsmittelmolekülen auftreten. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn Dipolkräfte oder Wasserstoffbrücken wirksam werden, wie z. B. beim Lösen polarer Moleküle (Zucker, Alkohole) in Wasser. Bei unpolaren Substanzen (Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) sind diese zwischenmolekularen Bindungskräfte äußerst schwach (siehe auch ► Kap. 1.7).

Bringt man nun unpolare Verbindungen wie **Tetrachlorkohlenstoff** [CCl_4] mit Wasser in Berührung, so würde man vermuten, dass sich diese Stoffe überhaupt nicht miteinander mischen. Man findet jedoch eine gewisse, wenn auch sehr geringe Mischbarkeit. Ursache hierfür ist, dass die *Lösung einen Zustand geringerer Ordnung* darstellt, sodass die *Entropie* durch den Lösevorgang zunimmt und dann infolge der thermischen Bewegung der Substanzen eine Durchmischung stattfindet (siehe auch ► Kap. 1.9.4.2). Das Lösen ist somit eine Folge der **Dispersion** (ähnlich wie die Diffusion).

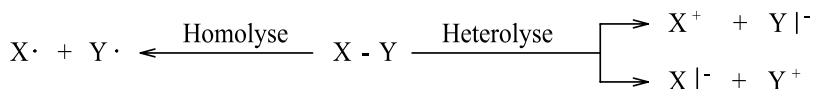
1.4 Kovalente Bindung (Atombindung)

1.4.1 Molekülbildung durch Elektronenpaarbindung

1.4.1.1 Lewis-Theorie, Valenzstrukturen

Die **kovalente** oder **homöopolare Bindung (Atombindung, Elektronenpaarbindung)** bildet sich vorzugsweise zwischen *Elementen ähnlicher Elektronegativität* aus. Im Gegensatz zur Ionenbindung ist die Atombindung *gerichtet*. D. h., sie verbindet ganz bestimmte Atome unter definierten Bindungswinkeln in ganz bestimmten Abständen miteinander. Die Ladungsdichteverteilung der Elektronen zwischen den Kernen muss *nicht* symmetrisch sein [siehe ► Kap. 1.4.5 und **MC-Fragen Nr. 373, 381, 382, 459**].

Kovalente Bindungen können sowohl *homolytisch* unter Bildung von Radikalen als auch *heterolytisch* unter Bildung von Ionen gespalten werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 381, 382, 749**].



Nach der **Theorie von Lewis** vermag ein Elektronenpaar, das zwei Atomen *gemeinsam* angehört, eine kovalente *Einfachbindung* zwischen diesen Atomen herbeizuführen. Dabei entstehen aus einer begrenzten Anzahl von Atomen neue Teilchen (**Moleküle**), die als stoffliche Individuen existieren können.

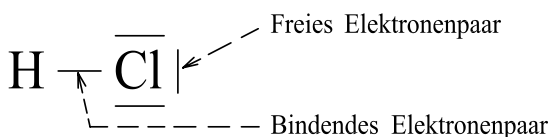
Nach der Vorstellung von Lewis ist für die Bildung kovalenter Bindungen charakteristisch, dass jedes Atom eines Moleküls für sich eine **Edelgaskonfiguration** anstrebt. Für Wasserstoff ist es die Konfiguration des Heliums ($1s^2$), für die anderen Elemente ist es das *Oktett*, d. h. die Konfiguration ns^2np^6 (**Oktettregel**). Die Anzahl der Bindungen (**Bindigkeit, Bindungsgrad**), die ein Atom eingehen kann, ist daher durch die Zahl seiner **Valenzelektronen** in Verbindung mit der Oktettregel festgelegt. Sie ergibt sich aus der Zahl der bis zur Konfiguration des nächsthöheren Edelgases noch fehlenden Elektronen.

Die **Oktettregel** gilt streng nur für die Elemente der 2. Periode. Da die äußere Schale der Elemente der 3. Periode auch *d-Zustände* enthält, die gegebenenfalls besetzt werden, kann hier der Atomrumpf auch von mehr als 8 Elektronen umgeben sein. Zum Beispiel sind es 10 Elektronen beim Phosphoratom im Phosphorpentachlo-

rid $[\text{PCl}_5]$ oder 12 Elektronen beim Schwefelatom im Schwefelhexafluorid $[\text{SF}_6]$ (**Oktettaufweitung**).

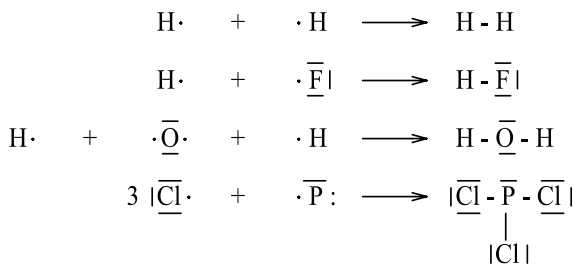
Auch für Moleküle mit einer ungeraden Elektronenzahl (**Radikale**), wie im Stickstoffmonoxid $[\text{NO}]$ oder Stickstoffdioxid $[\text{NO}_2]$, kann man *keine* Formel angeben, in der alle Atome die Oktettregel erfüllen (siehe hierzu auch ► Kap. 1.4.4.4).

Zur formelmäßigen Darstellung von Molekülstrukturen ist es üblich, ein gemeinsames (**bindendes**) **Elektronenpaar**, das die Bindung zwischen zwei Atomen herstellt, durch einen Strich (**Valenzstrich**) zu symbolisieren. Valenzelektronenpaare, die an der Bindung nicht beteiligt sind, werden **nichtbindende (freie, einsame) Elektronenpaare** genannt. Sie werden überhaupt nicht, durch zwei Punkte oder ebenfalls durch einen Strich gekennzeichnet [vgl. **MC-Frage Nr. 451**].

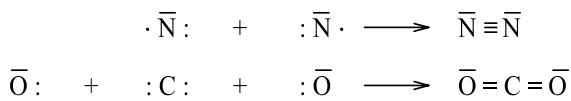


Formeln dieser Art werden als **Valenzstrukturen** oder **Lewis-Formeln** bezeichnet.

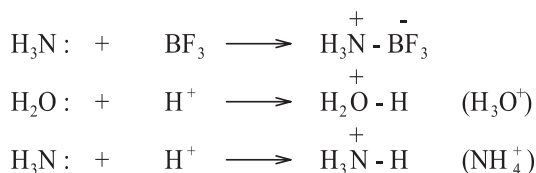
Die Elektronenpaarbindung nach Lewis in Verbindung mit der Oktettregel soll durch die nachfolgenden Beispiele nochmals verdeutlicht werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 385, 386, 1869**].



Zwei Atome können auch über *mehr* als ein gemeinsames Elektronenpaar miteinander verbunden sein. Man spricht dann von einer **Mehrfachbindung**. Bei **Doppelbindungen** sind es **zwei**, bei **Dreifachbindungen** **drei** bindende Elektronenpaare (siehe hierzu ► Kap. 1.4.2.4).



Normalerweise trägt jedes an einer Einfachbindung beteiligte Atom jeweils *ein* Elektron zum bindenden Elektronenpaar bei. Atombindungen, bei denen der eine Bindungspartner *beide* Elektronen und der andere *kein* Elektron zur Verfügung stellt, werden **koordinative (dative) Bindungen** genannt (siehe ► Kap. 1.5.2.2).

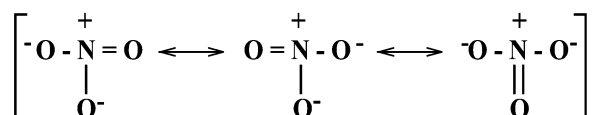


Nach der Vorstellung von Lewis können ein oder mehrere Elektronenpaare, die zwei Atomen gemeinsam angehören und zwischen den Atomrümpfen lokalisiert sind, eine kovalente Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung zwischen den Bindungspartnern bewirken. Sie werden bindende Elektronenpaare genannt. Valenzelektronenpaare, die ein Atom für sich allein behält, heißen nichtbindende (freie) Elektronenpaare.

1.4.1.2 Mesomerie

(siehe auch Ehlers, **Chemie II**, ► Kap. 3.1.10.8)

Im **Nitrat-Ion** $[\text{NO}_3^-]$ sind drei Sauerstoffatome kovalent mit einem Stickstoffatom verbunden. Da Stickstoff maximal nur vierbindig auftreten kann, resultiert eine Lewis-Formel, in der formal zwei O-Atome einfach und das dritte doppelt an das N-Atom gebunden sind. Dies entspricht aber nicht dem tatsächlichen Molekülzustand mit drei äquivalenten Sauerstoffatomen. Man versucht dieses Problem dadurch zu lösen, dass man alle denkbaren Valenzstrukturen angibt und durch einen **Doppelpfeil** miteinander verbindet.



Dieses Phänomen wird **Mesomerie** oder **Resonanz** genannt. Die einzelnen Formeln werden als **mesomere Grenzstrukturen** bezeichnet. Die realen Bindungsverhältnisse des Moleküls können quasi als eine Art Überlagerung aller Grenzformeln betrachtet werden. Die Mesomerie bringt für das Nitrat-Ion zum Ausdruck, dass die negative Ladung *nicht* an einem einzigen Sauerstoffatom lokalisiert ist, sondern sich zu gleichen Teilen auf alle drei O-Atome verteilt. Man sagt, die Ladung sei *delokalisiert*, wobei sich innerhalb mesomerer Systeme π -Bindungen verschieben lassen. Zur Mesomerie befähigte Moleküle sind stabiler (energetisch begünstigt), als die zu ihrer Beschreibung verwendeten Grenzstrukturen [siehe auch ► Kap. 1.4.2.4 und **MC-Fragen Nr. 416, 417**].

Ebenso wie Nitrat sind auch andere *Oxoanionen* wie Carbonat (CO_3^{2-}), Nitrit (NO_2^-), Phosphat (PO_4^{3-}), Sulfat (SO_4^{2-}), Perchlorat (ClO_4^-), Chromat (CrO_4^{2-}) oder Permanganat (MnO_4^-) *mesomeriestabilisierte Moleküle*, deren negative Ladungen delokalisiert sind.

1.4.1.3 Isosterie

Unter **isosteren Molekülen** versteht man Substanzen mit *gleicher Atom- und Elektronenzahl*. ▣ Tab. 1.29 zeigt einige Beispiele isosterer Moleküle.

Isostere Verbindungen zeichnen sich, falls sie auch in der Summe ihrer Kernladungen übereinstimmen (*Isosterie im engeren Sinne*), durch ein ähnliches physikalisches Verhalten aus, wie dies ▣ Tab. 1.30 für die Verbindungspaare Kohlenmonoxid (CO)/Stickstoff (N₂) und Kohlendioxid (CO₂)/Distickstoffmonoxid (N₂O) zeigt. Dies trifft nicht in gleichem Maße auf ihre chemischen Eigenschaften zu. So fungiert z. B. Kohlenmonoxid als Ligand in zahlreichen Komplexen, während elementarer Stickstoff hierfür nur wenig geeignet ist [siehe ► Kap. 1.5.4.2 und **MC-Fragen Nr. 374, 388, 1624, 1640, 1641, 1644–1646, 1648**].

Keine Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften ist dann zu erwarten, wenn sich die isosteren Moleküle in ihren Kernladungssummen unterscheiden, d. h., die Moleküle verschiedene Ladungen tragen. So sind z. B. mit den Neutralkülen CO und N₂ auch das Cyanid-Ion (CN⁻), das Nitrosyl-Kation (NO⁺) sowie das Acetylid-Ion (C₂²⁻) isoster. Diese Spezies können naturgemäß aber physikalisch nicht miteinander verglichen werden. Analoges gilt auch für die mit dem CO₂ und N₂O isosteren Ionen wie das Azid-Ion (N₃⁻), das Cyanat-Ion (NCO⁻) oder das Fulminat-Ion (CNO⁻). Besser wäre es, hier den Begriff **isoelektronische Moleküle** zu verwenden [vgl. **MC-Fragen Nr. 388–390**].

Auch einfache Ionen H⁻/Li⁺ bzw. Cu⁺/Zn²⁺ sind zueinander isoelektronisch und haben jeweils identische Elektronenkonfigurationen. Schließlich besitzen Ionen wie Mg²⁺, Al³⁺, O²⁻ oder F⁻ die Elektronenkonfiguration von Neon [vgl. **MC-Frage Nr. 390**].

▣ **Tab.1.29 Isostere Moleküle**

Elektronenzahl	Protonenzahl	Beispiele
10	9 11	BH ₄ ⁻ NH ₄ ⁺
14	12 13 14 15	C ₂ ²⁻ CN ⁻ N ₂ , CO NO ⁺
22	21 22	N ₃ ⁻ , NCO ⁻ , CNO ⁻ CO ₂ , N ₂ O, NO ₂ ⁺
32	29 30 31 32 33	BO ₃ ³⁻ CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ HNO ₃ , H ₂ CO ₃ , NOCl, SO ₂ H ₂ NO ₃ ⁺

▣ **Tab. 1.30 Physikalische Eigenschaften isosterer Verbindungspaare**

	CO	N ₂	CO ₂	N ₂ O
Schmelzpunkt (K)	68	63	217*	182
Siedepunkt (K)	82	77	195*	184
Löslichkeit in Wasser (l/l)	0,033	0,023	1,710	1,305

* Kohlendioxid besitzt keinen Schmelz- und Siedepunkt bei Normaldruck, sondern sublimiert bei -78,5 °C. Der Tripelpunkt von CO₂ bei 5,19 bar liegt bei einer Temperatur von -56,6 °C.

1.4.1.4 Tautomerie

(siehe auch Ehlers, **Chemie II**, ► Kap. 3.2.15.5)

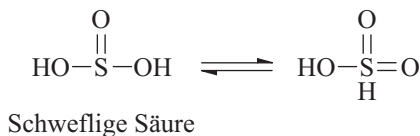
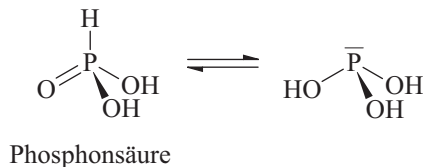
Als Tautomere bezeichnet man zwei *Isomere* (Moleküle mit gleicher Summenformel), die miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, und sich in der Stellung eines Atoms – meistens eines Wasserstoffatoms – unterscheiden. Simultan mit der Wanderung eines Atoms (W) und dem Lösen und Neuknüpfen einer σ -Bindung erfolgt auch die Verschiebung der Lage einer π -Bindung:



Bekanntestes Beispiel sind Keto-Enol-Gleichgewichte, wie sie nachstehend für *Acetaldehyd* (CH₃-CH=O) formuliert werden:

(Keto-Form) CH₃-CH=O CH₂=CH-OH (Enolform)

Auch anorganische Moleküle wie *Phosphorige Säure* (Phosphonsäure) [H₃PO₃] oder *Schweflige Säure* [H₂SO₃] treten in tautomeren Formen auf [vgl. **MC-Fragen Nr. 392–394**].



Bezüglich der Tautomerie der *Salpetrigen Säure* [HNO₂] siehe ► Kap. 2.5.8.

1.4.2 Prinzipien der VB-Methode (Valence Bond-Theorie)

1.4.2.1 Prinzip der Orbitalüberlappung

Zur Beschreibung einer kovalenten Bindung benutzt man heute im wesentlichen zwei Theorien:

- **Molekülorbital(MO)-Theorie**
- **Valenzbindungs(VB)-Theorie.**

Beide Methoden sind *Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung* (siehe ► Kap. 1.1.4.4). Während die VB-Methode die Individualität der beiden Atome und ihrer Orbitale beibehält, betrachtet die MO-Theorie alle Elektronen eines Moleküls als zu einem einheitlichen Elektronensystem gehörig.

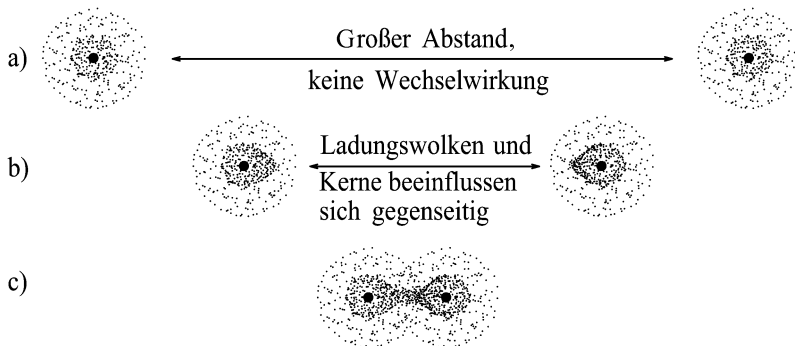
Atombindungen entstehen danach durch die Überlagerung zweier einfach besetzter Atomorbitale (AO) zu paarweise besetzten Molekülorbitalen (MO), wobei beide Elektronen des MO *antiparallelen Spin* besitzen [siehe auch ► Kap. 1.1.5.1 und **MC-Fragen Nr. 362, 381, 382**].

Die *Stärke* einer Atombindung wird weitgehend durch das Ausmaß der Überlagerung der Atomorbitale bestimmt (**Prinzip der maximalen Orbitalüberlappung**). Je stärker die gegenseitige Durchdringung der AO ist, desto stärker sind die bindenden Elektronen auf den Raum zwischen den beiden Atomrümpfen konzentriert, wo sie die gegenseitige Abstoßung der Atomkerne verringern und auf diese anziehend wirken, und umso stärker ist ihre bindende Wirkung.

1.4.2.2 Das Wasserstoffmolekül

In den zunächst voneinander getrennten *Wasserstoffatomen* werden die beiden Elektronen durch ihre atomaren ψ -Funktionen beschrieben. Mit zunehmender Annäherung der H-Atome beginnen sich die Orbitale beider Elektronen zu überlappen. Ein Elektron, das bisher nur unter der Wirkung eines Kerns stand, gerät damit auch unter den Einfluss des anderen Atomkerns. Schließlich entsteht eine *einzigste Elektronenwolke*, die beide Kerne umhüllt, wobei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen zwischen den Atomrümpfen besonders groß ist. Die erhöhte negative Ladungsdichte im Bereich zwischen den Atomrümpfen bewirkt durch elektrostatische Kräfte den Zusammenhalt des Moleküls. Dieser Zustand entspricht einem Minimum an Energie. Das **Wasserstoffmolekül** ist um etwa **436 kJ mol⁻¹ energieärmer** als zwei getrennte Wasserstoffatome.

◉ Abb. 1.38 zeigt nochmals die einzelnen Schritte der Bildung des H₂-Moleküls aus zwei H-Atomen nach dem Prinzip der Orbitalüberlappung.



◉ Abb.1.38 Schematische Darstellung der Bildung des Wasserstoffmoleküls

Bei der räumlichen Annäherung zweier Wasserstoffatome durchdringen sich ihre Atomorbitale derart, dass die Elektronenwolke im Bereich zwischen den Atomkernen dichter wird. Die Bindung im Wasserstoffmolekül ist somit eine Folge der elektrostatischen Anziehung der beiden positiv geladenen Atomrümpfe und der negativen Ladungsanhäufung zwischen den Kernen.

Die *Energie des Wasserstoffmoleküls* setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der beiden Elektronen, der potentiellen Energie der Proton-Proton- und Elektron-Elektron-Abstoßung sowie der Coulomb-Anziehung zwischen Protonen und Elektronen. In **Abb. 1.39** ist der Verlauf der Gesamtenergie des H_2 -Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Wasserstoffatome graphisch dargestellt. Bei einem bestimmten Abstand [$r_0 = 74 \text{ pm}$] ist das Wasserstoffmolekül um 436 kJ mol^{-1} energieärmer als zwei getrennte H-Atome.

Würde man die Kerne einander noch näher bringen ($r < 74 \text{ pm}$), so würde sich die kinetische Energie der Elektronen stark erhöhen; sie werden auf einem kleineren Raum zusammengedrängt. Umgekehrt nimmt bei einer Trennung bzw. Abstandsvergrößerung der Kerne ($r > 74 \text{ pm}$) die potentielle Energie stark zu, weil nun Arbeit gegen die Anziehung der negativen Ladungen auf die positiven Atomkerne geleistet werden muss.

Die Bindung zwischen zwei H-Atomen kann durch Energiezufuhr auch wieder gelöst werden. Die Energie, die zur vollständigen Trennung einer Bindung benötigt wird, nennt man **Dissoziationsenergie**. Sie beträgt für das H_2 -Molekül 436 kJ mol^{-1} und entspricht der bei der Bildung von molekularem Wasserstoff freiwerdenden **Bindungsenergie** (siehe ► Kap. 1.4.3.3). Die Bindungsenergie ergibt sich als Differenz zwischen dem Energieinhalt zweier getrennter Atome und der Energie des binären Moleküls aus diesen beiden Atomen [vgl. **MC-Frage Nr. 1254**].

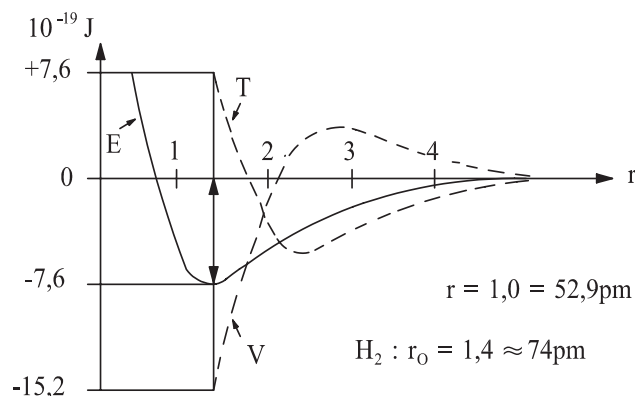
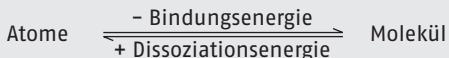


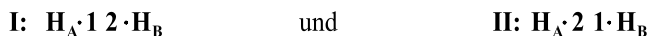
Abb. 1.39 Verlauf der Gesamtenergie (E), der kinetischen Energie (T) und der potentiellen Energie (V) des Wasserstoffmoleküls in Abhängigkeit vom Abstand (r) zweier Wasserstoffatome

Die Bildung von Molekülen durch Orbitalüberlappung ist mit einem Energiegewinn verbunden. Diese Bindungsenergie ist umso größer, je stärker sich die Orbitale überlagern, d. h., der Grad der Orbitalüberlappung ist ein Maß für die Stärke einer Bindung.



Nach der **VB-Methode** kommt die bindende Wirkung des Elektronenpaares dadurch zustande, dass ein ungepaartes Elektron in dem Orbital des einen Atoms einer Art „Austauschwechselwirkung“ mit einem ungepaarten Elektron des anderen Atoms unterworfen ist. Dies beinhaltet, dass beide Elektronen ihre Plätze wechseln können und nicht mehr zu unterscheiden sind.

Die extremen Elektronenverteilungen werden als **Grenzstrukturen** bezeichnet und man betrachtet den tatsächlichen Zustand des Moleküls als eine Kombination dieser Grenzstrukturen. Für das H₂-Molekül lassen sich folgende Grenzstrukturen formulieren:



[A,B kennzeichnen die beiden H-Atome;
1,2 kennzeichnen die beiden Elektronen]

Grenzstrukturen sind in der Regel durch Lewis-Formeln darstellbar. Der *reale Zustand* entspricht einer Überlagerung der verschiedenen Grenzstrukturen und ist stets *energieärmer* als jede einzelne verwendete Grenzstruktur.

Die verschiedenen Grenzstrukturen müssen energetisch nicht gleichwertig sein. Wenn sich jedoch energiereichere und energieärmere Grenzstrukturen formulieren lassen, ist der Beitrag der energieärmeren zum tatsächlichen Zustand größer, d. h., dieser gleicht der Elektronenverteilung der energieärmeren Grenzstruktur stärker.

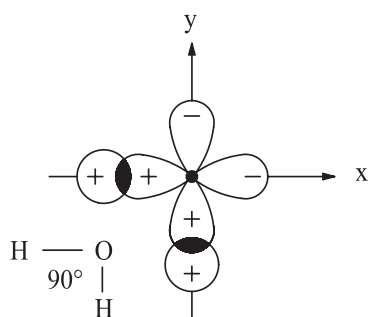
Man sollte sich aber stets bewusst sein, dass Grenzstrukturen *keinerlei Realität* besitzen und nur ein Hilfsmittel sind, um eine formelmäßig nicht erfassbare Elektronenverteilung näherungsweise wiederzugeben.

1.4.2.3 Hybridisierung von Atomorbitalen, insbesondere von Kohlenstoffatomen

Wie bereits ausgeführt, kommt eine **Kovalenzbindung** dadurch zustande, dass sich zwei einfach besetzte Atomorbitale (AO) zu einem paarweise besetzten Molekülorbital (MO) durchdringen, wobei die beiden Elektronen des MO antiparallelen Spin besitzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 368, 399**].

Molekülorbitale sind *polyzentrisch*, d. h., sie erstrecken sich über das ganze Molekül und schließen alle Atome ein. Daher muss man bei der Anwendung der MO-Methode auf mehratomige Moleküle die genaue Lage der Atomkerne zueinander kennen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die einzelnen *Bindungen* ganz bestimmte, *messbare Eigenschaften* besitzen, wie z. B. Bindungslänge, Bindungswinkel oder Bindungsenergie.

Betrachten wir zunächst das **Wassermolekül** [H–O–H]. Für die lineare Kombination stehen die beiden 1s-Orbitale der H-Atome sowie das 2p_x- und das 2p_y-Orbital



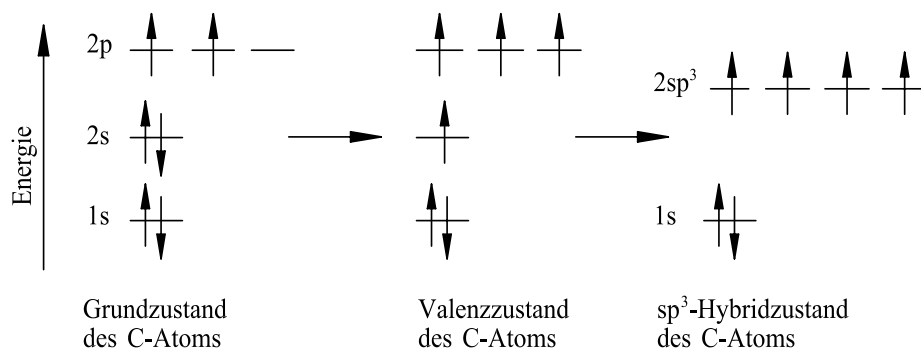
• Abb. 1.40 Bindungsrichtungen eines hypothetischen Wassermoleküls

des O-Atoms zur Verfügung. Die nichtbindenden Elektronen des Sauerstoffs besetzen paarweise das $2s$ - und das $2p_z$ -Orbital. Die drei Atome schließen, wie in • Abb. 1.40 dargestellt, einen Winkel von 90° ein. Der tatsächliche Bindungswinkel im Wassermolekül beträgt aber nicht 90° sondern 105° ; zudem sind die beiden freien Elektronenpaare am O-Atom äquivalent.

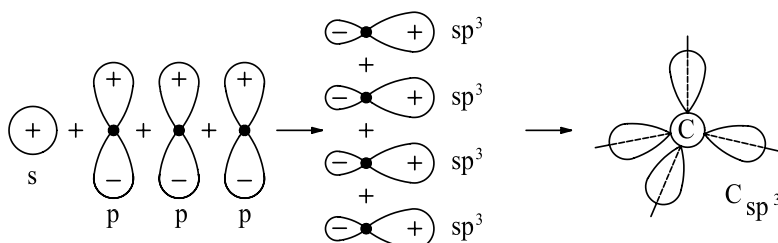
Noch auffälliger sind die *Abweichungen* bei der Betrachtung des **Methanmoleküls** [CH_4]. Im CH_4 -Molekül sind die vier H-Atome tetraedisch um das C-Atom angeordnet; der Bindungswinkel beträgt etwa 109° und alle C–H-Bindungen sind gleich lang. Auf diese Weise ist die gegenseitige Wechselwirkung sowohl zwischen den H-Atomen als auch zwischen den bindenden Elektronenpaaren am geringsten. Diese Konfiguration ist *energieärmer* (stabiler) als irgendeine andere mögliche Raumstruktur. **Es sind also energetische Gründe, die eine bestimmte Struktur ergeben und nicht eine für ein isoliertes Atom postulierte Ladungsdichte.**

Die **Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs** im Grundzustand [$1s^2 2s^2 2p^2$] würde aber ein Molekül „ CH_2 “ (*Methylen*) mit einem Bindungswinkel von 90° erwarten lassen, da die beiden einfach besetzten $2p$ -Orbitale des Kohlenstoffs senkrecht zueinander angeordnet sind. Dies widerspricht den experimentellen Befunden und der beobachteten Vierbindigkeit des Kohlenstoffs.

sp^3 -Hybridisierung: Damit ein Kohlenstoffatom vier Bindungen eingehen kann, muss ein Elektron aus dem $2s$ -Orbital in das höher liegende, leere $2p$ -AO angehoben



• Abb. 1.41 Energieniveauschema der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms



• Abb.1.42 Bildung tetraedrisch gerichteter sp^3 -Hybridorbitale

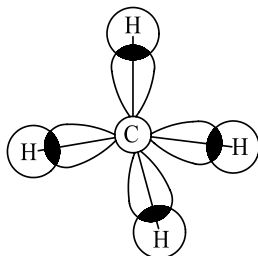
werden, wie dies in • Abb. 1.41 schematisch dargestellt ist. Das C-Atom geht in einen **angeregten Zustand (Valenzzustand)** über (siehe auch ► Kap. 1.1.6.1).

Zu betonen ist, dass auch der Übergang eines C-Atoms vom Grund- in den Valenzzustand als *imaginärer Prozess* aufzufassen ist, denn man hat es immer nur mit Kohlenstoffatomen im Valenzzustand zu tun, sowohl im elementaren Kohlenstoff als auch in Kohlenstoffverbindungen. Der Begriff **Valenzzustand** ist nur für die Beschreibung der experimentell festgestellten Bindungszahlen und der Ladungsdichteverteilung von Bedeutung, weil mit seiner Hilfe die offensichtliche Nichtübereinstimmung zwischen dem Experiment und der Elektronenkonfiguration des C-Atoms im Grundzustand beseitigt werden kann.

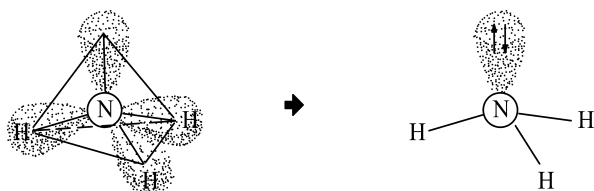
Die Eigenschaften von Elektronen lassen sich durch **Wellenfunktionen** beschreiben. Eine Wellenfunktion ist ein *mathematischer Ausdruck*, der sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Es lassen sich nun durch eine *mathematische Umformung* der ψ -Funktionen eines 2s- und dreier 2p-Elektronen **vier** neue, völlig **äquivalente sp^3 -Hybridorbitale** erhalten, die nach den Ecken eines **Tetraeders** gerichtet sind, wie dies • Abb. 1.42 veranschaulicht. Bei vollständiger Hybridisierung entspricht die Energie der Hybrid-AO dem arithmetischen Mittel der Energien der an der Hybridisierung beteiligten Ausgangs-AO.

Die Bezeichnung sp^3 kennzeichnet den Typ und die Anzahl der Orbitale, die bei der Hybridisierung miteinander kombiniert wurden. Der Exponent gibt somit *keine* Elektronenzahl an.

Abschließend muss nochmals betont werden, dass der in den nachfolgenden Abbildungen symbolisierte Vorgang der Hybridisierung ein mathematisches, für Rechenoperationen entwickeltes Konzept ist und keinerlei physikalische Realität besitzt.



• Abb.1.43 Bindungsrichtungen und bindende Elektronenpaare im Methanmolekül



• Abb.1.44 Bindungsrichtungen und freies Elektronenpaar im Ammoniakmolekül

Die Hybridisierung ist ein mathematisches Verfahren, bei dem die Wellenfunktionen von Atomorbitalen so miteinander kombiniert werden, dass ein neuer Satz gleichwertiger Orbitale erhalten wird, der der tatsächlichen Struktur des Moleküls entspricht.

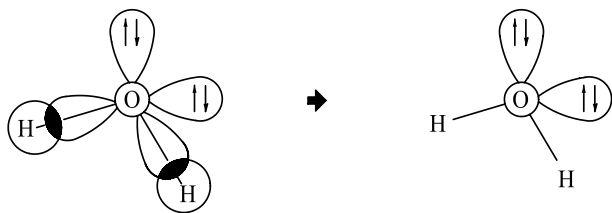
Die lineare Kombination von vier sp^3 -Hybrid-AO des Kohlenstoffs mit je einem kugelsymmetrischen $1s$ -Orbital eines Wasserstoffatoms, wie dies Abb. 1.43 zeigt, ergibt eine den beobachteten Bindungsverhältnissen viel besser gerecht werdende Beschreibung der Ladungsdichteverteilung im **Methanmolekül**. Allerdings ist nochmals anzumerken, dass es *energetische Gründe* sind und nicht die für ein isoliertes Atom postulierte Ladungsdichte, die eine bestimmte **Struktur** ergeben (siehe auch ► Kap. 1.4.2.6). Die tetraedrische Anordnung der vier H-Atome um das C-Atom des CH_4 -Moleküls ist die energieärmste Struktur, weil durch diese Anordnung die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen bzw. den bindenden Elektronenpaaren des Methanmoleküls am geringsten sind [vgl. **MC-Frage Nr. 459**].

Auch im **Ethan** [C_2H_6] sind beide Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert. Ein sp^3 -Hybridorbital dient zur Bildung der C-C-Einfachbindung, die drei restlichen sp^3 -Hybridorbitale jedes C-Atoms bilden die drei C-H-Bindungen [vgl. **MC-Frage Nr. 400**].

Das **Sauerstoffatom** im **Wasser** [H_2O], das **Stickstoffatom** im **Ammoniak** [NH_3] oder das **Kohlenstoffatom** im **Diamant** sind ebenfalls sp^3 -hybridisiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 401, 428, 1532**].

Im **Ammoniakmolekül** (Abb. 1.44) können drei sp^3 -Hybridorbitale des N-Atoms mit je einem $1s$ -AO eines H-Atoms überlappen. Das vierte Hybridorbital wird durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff besetzt [vgl. **MC-Fragen Nr. 383, 384, 428, 1532**].

Im **Wassermolekül** (Abb. 1.45) überlappen zwei sp^3 -Hybrid-AO des Sauerstoffs mit je einem $1s$ -AO eines H-Atoms. Die restlichen zwei sp^3 -Hybridorbitale werden von je einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom besetzt.



• Abb.1.45 Bindungsrichtungen und freie Elektronenpaare im Wassermolekül

▣ Tab.1.31 Bindungswinkel tetraedrisch gebauter Moleküle

Winkel	Molekül
109°	CH ₄ , CH ₃ OH, NH ₄ ⁺ , BH ₄ ⁻
107°	CH ₃ ⁻ , NH ₃ , H ₃ O ⁺
105°	NH ₂ ⁻ , H ₂ O, FH ₂ ⁺
92-93°	PH ₃ , H ₂ S

In der Reihe Methan → Ammoniak → Wasser nimmt der *Bindungswinkel* ab [109° → 107° → 105°]. Das freie Elektronenpaar des NH₃-Moleküls beansprucht einen größeren Raum als die bindenden Paare. Dies hat zur Folge, dass sich dieses und die bindenden Paare stärker abstoßen als zwei bindende Elektronenpaare untereinander, sodass letztere zusammengedrängt werden und der Bindungswinkel kleiner wird. Im H₂O-Molekül sind sogar zwei freie Elektronenpaare vorhanden. Dadurch wird der Bindungswinkel noch kleiner [siehe auch ◉ Abb. 1.58 und MC-Fragen Nr. 383, 384, 434, 441, 459, 1452, 1532].

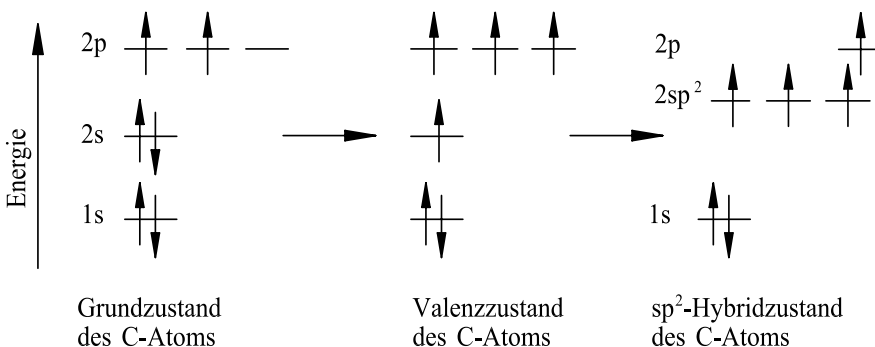
In ▣ Tab. 1.31 sind die Bindungswinkel einiger tetraedrisch konfigurierter Moleküle zusammengestellt.

Neben der sp³-Hybridisierung existieren auch Hybridisierungen, an denen nicht alle Orbitale der Valenzschale beteiligt sind.

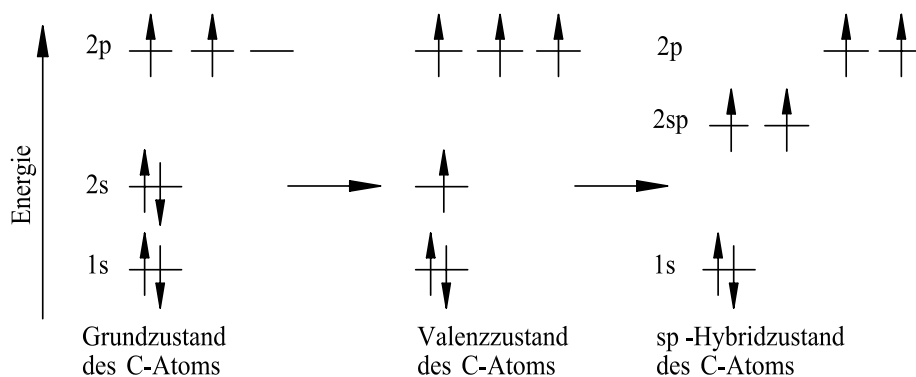
sp²-Hybridisierung: Die Kombination eines s- mit zwei p-AO führt zu drei äquivalenten **sp²-Hybridorbitalen**. Die sp²-Hybrid-AO liegen in einer Ebene und schließen einen Winkel von 120° ein. Das dritte p-Orbital, das an der Hybridisierung nicht teilgenommen hat, steht senkrecht dazu.

◉ Abb. 1.46 zeigt in schematisierter Form das Energieniveauschema des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs.

Für Bindungen sp²-hybridisierter Atome stehen somit drei sp²-Hybrid-AO und ein p-AO zur Verfügung (siehe auch ► Kap. 1.4.2.4). Solche Orbitale dienen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse **trigonal-planarer Moleküle**.



◉ Abb.1.46 Energieniveauschema der sp²-Hybridisierung des Kohlenstoffs



• Abb.1.47 Energieniveauschema der sp -Hybridisierung des Kohlenstoffs

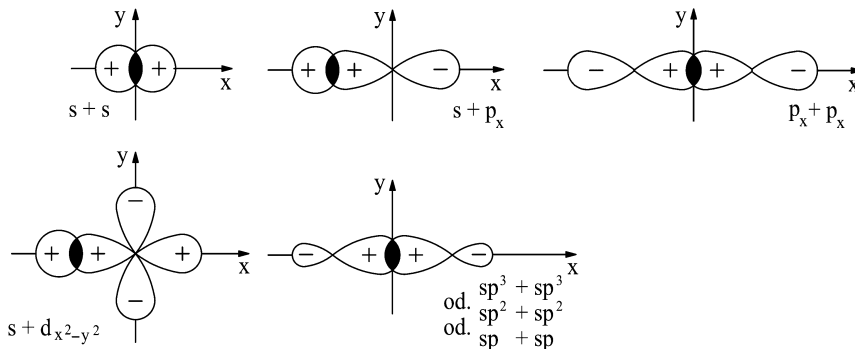
sp -Hybridisierung: Die Kombination eines s - und eines p -AO ergibt zwei äquivalente, **digonal** gerichtete **sp -Hybridorbitale**, die zur Beschreibung der Bindungen in *linearen Molekülen* herangezogen werden können.

Wie • Abb. 1.47 am Beispiel des Kohlenstoffs zeigt, stehen für Bindungen sp -hybridisierter Atome zwei sp -Hybrid-AO und zwei p -AO zur Verfügung. Die beiden p -AO, die an der Hybridisierung nicht teilgenommen haben, stehen senkrecht zueinander und senkrecht zur sp -Bindungsachse.

In der anorganischen Chemie spielen außer sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen auch Hybridisierungen eine Rolle, in die **d -Orbitale** miteinbezogen sind. Die d -Orbitale können zur Valenzschale oder zur nächsten Innenschale gehören, wie dies z. B. in den Schreibweisen sp^3d^2 und d^2sp^3 zum Ausdruck kommt (siehe ► Kap. 1.5.5.1).

Überlappungsfähigkeit: Die Kombination verschiedener AO, deren Energieinhalte von ähnlicher Größenordnung sind, führt zu Hybridorbitalen, die weit besser zur Überlappung mit den Orbitalen anderer Bindungspartner geeignet sind, als die Atomorbitale, aus denen die Hybrid-AO gebildet wurden.

Wie ▣ Tab. 1.32 ausweist, bieten Hybridatomorbitale wesentlich günstigere *Überlappungsmöglichkeiten*, weil die Ladungsdichten entlang der Bindungsachsen besonders hoch sind. Die Stärke solcher Bindungen ist daher besonders groß.



• Abb.1.48 Zustandekommen einer σ -Bindung durch einfache Orbitalüberlappung

□ Tab.1.32 Relative Überlappungsfähigkeit einzelner Atomorbitale und Hybridorbitale

AO	Bindungsstärke	AO	Bindungsstärke
s	1,000	sp	1,932
p	1,732	sp ²	1,991
d _{z²}	2,236	sp ³	2,000
d	1,936	d ² sp ³	2,923

1.4.2.4 σ- und π-Bindungen, Mehrfachbindungen

σ-Bindungen: In ◉ Abb. 1.48 sind einige bindende Kombinationen von s-, p- und d-AO sowie von sp^x-Hybridorbitalen graphisch dargestellt [vgl. MC-Fragen Nr. 397, 456]. Die Kombinationen zweier s-AO, einem s-AO und einem p_x-AO oder von zwei sp³-Hybridorbitalen sind *rotationssymmetrisch* in bezug auf die Kern-Kern-Bindungsachse. Sie werden als **σ-Bindungen** (σ-MO) bezeichnet. Auch die Überlappung zweier sp²-, zweier sp-Hybrid-AO oder durch achsensymmetrische Überlappung zweier p-Atomorbitale in der in ◉ Abb. 1.48 gezeigten Weise führt zu σ-Bindungen.

Ein wichtiges Charakteristikum solcher rotationssymmetrischer σ-Bindungen ist die *freie Drehbarkeit* der Atome um die sie verknüpfende Bindungsachse.

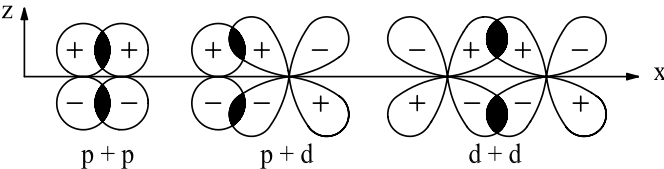
π-Bindungen: Die aus der Überlagerung zweier p_y- oder zweier p_z-Orbitale gebildeten MO besitzen eine *Knotenebene* und ihre Ladungsdichte verteilt sich auf zwei Bereiche ober- und unterhalb der Kern-Kern-Bindungsachse. Solche Bindungen werden **π-Bindungen** genannt (◉ Abb. 1.49) [vgl. MC-Frage Nr. 452].

Bei den Elementen der 2. Periode (**Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff**) werden π-Bindungen ausschließlich durch p-Orbitale vermittelt (**p_π-p_π-Bindung**). Bei Elementen der 3. Periode (**Phosphor, Schwefel**) erfolgen sie aus energetischen Gründen auch zwischen p- und d-AO (**p_π-d_π-Bindung**) [vgl. MC-Frage Nr. 456].

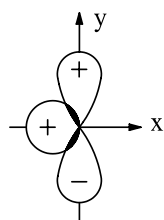
Durch die Ausbildung einer Mehrfachbindung wird die freie Rotation um die Bindungsachse aufgehoben [vgl. MC-Frage Nr. 459].

Bei der Bildung kovalenter Bindungen durch Orbitalüberlappung ist zu beachten, dass nur die Durchdringung von Orbitalen bzw. Orbitallappen *gleichen Vorzeichens* zu einer bindenden Wechselwirkung führt.

Beispielsweise ergibt die in ◉ Abb. 1.50 gezeigte Orbitalkombination *keine* bindende Wechselwirkung, da sich hier die Überlappungsgebiete in ihrer Wirkung aufheben [vgl. MC-Frage Nr. 456].



◉ Abb.1.49 Zustandekommen von π-Bindungen durch doppelte Überlappung von p- und d-Atomorbitalen



○ Abb.1.50 Hypothetische Überlagerung eines s- mit einem p_y -Orbital (Bindungsachse = x-Achse)

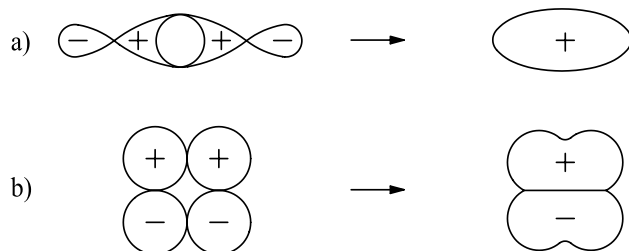
Mehrfachbindungen: Doppelbindungen entstehen, wenn sich je zwei einfach besetzte AO zweier Bindungspartner durchdringen. Bei der Überlagerung von je drei einfach besetzten AO werden **Dreifachbindungen** gebildet

Mehrfachbindungen existieren überwiegend bei den Elementen der 2.Periode (**Doppelbindungsregel**), denn bei Atomen höherer Perioden sitzen die einfach besetzten AO an der Oberfläche größerer Atomrümpfe und können sich infolge der zunehmenden gegenseitigen Abstoßung dieser Rümpfe weniger stark überlagern.

Wie ○ Abb. 1.51 zeigt, besteht eine Doppelbindung aus einer σ - und einer π -Bindung, während eine Dreifachbindung aus einer σ - und zwei π -Bindungen gebildet wird, wobei die beiden π -Bindungen senkrecht zueinander angeordnet sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 452, 457**].

Zum Beispiel können die Bindungsverhältnisse im **Ethen** (Ethylen) [$H_2C=CH_2$], im **Carbonat-** [CO_3^{2-}] bzw. **Hydrogencarbonat-Ion** [HCO_3^-] oder im **Graphit** am besten mit der Annahme einer sp^2 -Hybridisierung des C-Atoms beschrieben werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 402, 403**].

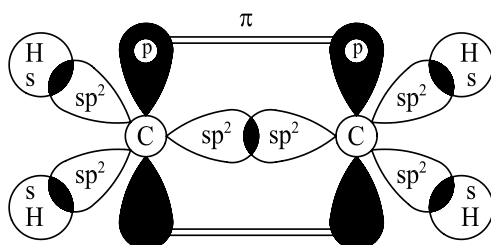
Wie ○ Abb. 1.52 veranschaulicht, überlagert sich im **Ethen** je ein sp^2 -Hybridorbital der beiden C-Atome zu einer rotationssymmetrischen σ -Bindung [$C_\sigma-C_\sigma$ -Bindung]. Die CH-Bindungen ergeben sich aus der Kombination der übrigen sp^2 -AO des Kohlenstoffs mit je einem $1s$ -AO eines H-Atoms [$C_\sigma-H_\sigma$ -Bindung]. Bei jedem C-Atom verbleibt danach noch ein viertes Valenzelektron in einem $2p_z$ -Orbital. Durch die Überlappung dieser beiden Orbitale kommt die zweite Bindung der C=C-Doppelbindung zustande [$p_\pi-p_\pi$ -Bindung].



○ Abb.1.51 Doppelbindungen durch Orbitalüberlagerung

a) σ -Bindung, aus zwei sp^2 -Hybrid-AO gebildet

b) π -Bindung, aus zwei p-AO gebildet



• Abb.1.52 Schematische Darstellung der Orbitalüberlappung im Ethenmolekül [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$]

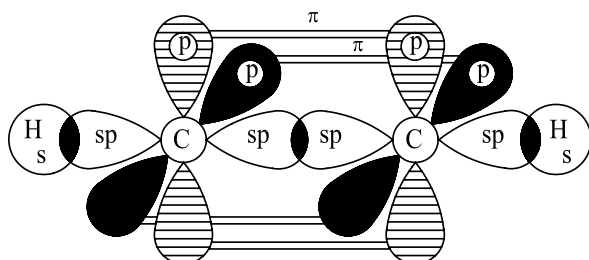
Im **Ethin** (Acetylen) [$\text{HC}\equiv\text{CH}$] (• Abb. 1.53) ist jedes C-Atom mit zwei weiteren Bindungspartnern verbunden. Man beschreibt die Bindungsverhältnisse des linearen Moleküls am besten mit der Annahme einer sp -Hybridisierung der C-Atome. Durch Überlappung zweier sp -Hybrid-AO wird die $\text{C}_\sigma\text{-C}_\sigma$ -Bindung gebildet. Die Überlagerung jeweils eines sp -Hybridorbitals mit dem $1s$ -Orbital des Wasserstoffs führt zur $\text{C}_\sigma\text{-H}_\sigma$ -Bindung. Durch Kombination der jedem C-Atom verbleibenden jeweils einfach besetzten p_y - und p_z -AO ergeben sich die beiden senkrecht zueinander stehenden π -Bindungen [vgl. MC-Fragen Nr. 414, 419, 421, 424].

Auch in Molekülen wie **Cyanwasserstoff** [$\text{H-C}\equiv\text{N}$] oder **Kohlendioxid** [$\text{O}=\text{C}=\text{O}$] betätigt der Kohlenstoff sp -Hybridorbitale. Wie im CO_2 enthalten auch andere Kohlenstoffverbindungen mit *kumuliertem* Bindungssystem wie im **Keten** [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$] ein sp -hybridisiertes C-Atom [vgl. MC-Fragen Nr. 404, 405, 418].

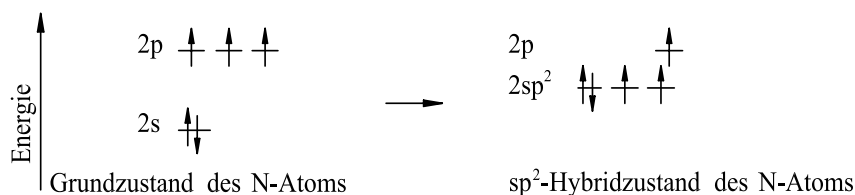
Zusammenfassend ist auszuführen, dass X-Y -Einfachbindungen σ -Bindungen darstellen, eine $\text{X}=\text{Y}$ -Doppelbindung durch eine σ - und eine π -Bindung aufgebaut wird. $\text{X}\equiv\text{Y}$ -Dreifachbindungen enthalten schließlich eine σ - und zwei π -Bindungen.

1.4.2.5 Hybridisierung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen

Das **N-Atom** besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$. In Analogie zum Kohlenstoff besteht auch beim Stickstoff die Möglichkeit zur Bildung von Hybridorbitalen.



• Abb.1.53 Schematische Darstellung der Orbitalüberlappung im Ethinmolekül [$\text{HC}\equiv\text{CH}$]



• **Abb. 1.54 Energieniveauschema des sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms**

So lassen sich die Bindungsverhältnisse von Stickstoffatomen in Molekülen wie **Ammoniak** [NH_3], **Aminen** [R_3N , R_2NH , RNH_2], **Ammonium-Ionen** [NH_4^+], **Hydroxylamin** [$\text{H}_2\text{N-OH}$] oder **Hydrazin** [$\text{H}_2\text{N-NH}_2$] am besten mit einer sp^3 -Hybridisierung des jeweiligen N-Atoms beschreiben. Dabei kann der sp^3 -hybridisierte Stickstoff wie im *Hexamethylenetetramin* (Urotropin) auch in ein Ringsystem eingebaut sein [vgl. **MC-Fragen Nr. 415, 1532, 1535, 1536**].

Dagegen liegen im **Nitrit**- [NO_2^-] bzw. **Nitrat-Ion** [NO_3^-] sp^2 -Hybridorbitale vor. Auch **Pyridin** enthält einen sp^2 -hybridisierten Stickstoff. Wie • Abb. 1.54 zeigt, besetzt in diesem Molekül das freie Elektronenpaar ein sp^2 -Hybridorbital [vgl. **MC-Fragen Nr. 406, 407**].

In Molekülen wie **Cyanwasserstoff** [HCN], **Nitrilen** [RCN] oder dem **Cyanid-Ion** [CN^-], in denen eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung vorliegt, betätigt der Stickstoff sp -Hybrid-AO.

In all diesen Fällen dient stets eines der Hybridorbitale zur Aufnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff, z. B. ein sp^3 -AO beim Ammoniak, ein sp^2 -AO beim Pyridin oder ein sp -AO beim Cyanwasserstoff.

Das **O-Atom** besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Es benutzt für die Bindungsbildung in Molekülen wie **Wasser** [HOH], **Alkoholen** [ROH] oder **Ethern** [ROR] vier gleichwertige sp^3 -Hybridorbitale. Zwei der Hybrid-AO dienen zur Bildung von σ -Bindungen, die zwei verbleibenden sp^3 -Hybrid-AO zur Unterbringung der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs.

Carbonylverbindungen, die eine C=O -Doppelbindung enthalten, werden am besten mit der Annahme einer sp^2 -Hybridisierung des Sauerstoffs beschrieben.

1.4.2.6 Stereochemie anorganischer Moleküle

Auch Bindungen, die unter Beteiligung von Hybridorbitalen zustande kommen, sind *gerichtet*, d. h. sie verleihen dem Molekül eine typische *Gestalt*. Einzig bei den kugelsymmetrischen s-Orbitalen ist die Richtung, in der die Bindungen gebildet werden, unbestimmt.

Man kann nun die **räumlichen Strukturen von Molekülen** mit kovalenten oder überwiegend kovalenten Bindungsanteilen relativ leicht verstehen, wenn man annimmt, dass *bindende* und *freie Elektronenpaare* im Raum um ein Zentralatom möglichst symmetrisch angeordnet sind.

Das von **Gillespie** und **Nyholm** entwickelte **Valenzelektronenpaar-Abstoßungsmodell** betrachtet ausschließlich die Valenzschale eines Zentralatoms (Z) und berücksichtigt deren bindende und nichtbindende Elektronenpaare. Das Modell geht davon aus, dass die negativ geladenen, sich abstoßenden Elektronenpaare einen gedachten, kugelförmigen Raum um ein Zentralatom so aufteilen, dass sie so weit wie möglich voneinander entfernt sind (*minimalste Abstoßung*). Allerdings bewirken Wechselwirkungen zwi-

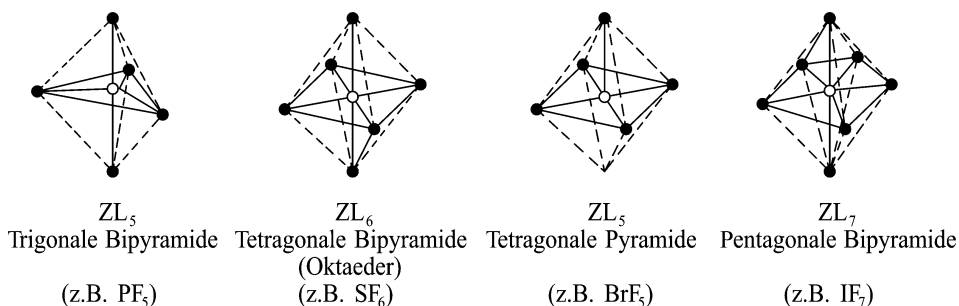


Abb.1.55 Strukturen höher koordinierter Fluoride (○ = Zentralatom, ● = F-Atom)

schen den freien Elektronenpaaren und den Liganden (L) (Nachbaratomen) oft geringe Abweichungen von den erwarteten, idealisierten geometrischen Strukturen.

Nach dieser Modellvorstellung wird die **Molekülgestalt**, die **nur** aufgrund der **Positionen der Atomkerne** beschrieben wird, durch folgende **Regeln** bestimmt:

Die Liganden (Nachbaratome) ordnen sich so um ein Zentralatom, dass der Abstand zwischen den Elektronenpaaren ein Maximum ist.

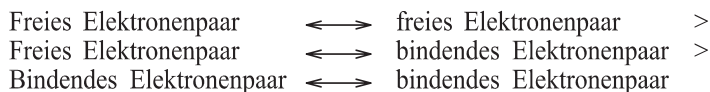
Bei gleichen Liganden und in Abwesenheit freier Elektronenpaare liegen besonders einfache Verhältnisse vor. Hier gehorcht die wahrscheinliche Lage der bindenden Elektronenpaare in der Valenzschale einfachen geometrischen Gesetzmäßigkeiten.

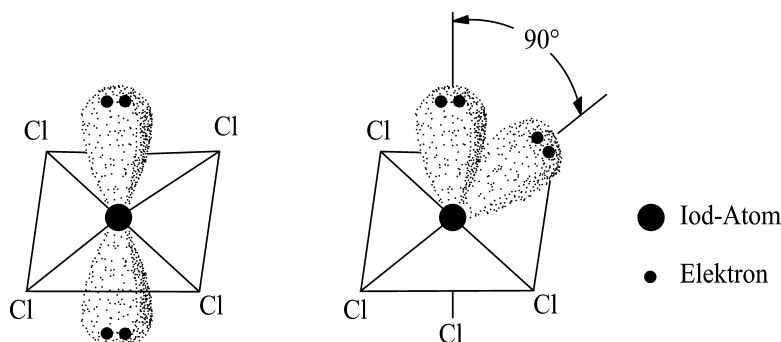
Zwei Liganden	[ZL ₂]	=	Lineare Anordnung (180°)
Drei Liganden	[ZL ₃]	=	Gleichseitiges Dreieck (120°)
Vier Liganden	[ZL ₄]	=	Tetraeder (109°)
Fünf Liganden	[ZL ₅]	=	Trigonale Bipyramide > Quadratische Pyramide
Sechs Liganden	[ZL ₆]	=	Oktaeder (90°)

● Abb. 1.55 zeigt die Koordinationspolyeder einiger Fluoride mit penta-, hexa- und heptakoordiniertem Zentralatom.

Besitzt das Zentralatom bei gleichen Liganden neben bindenden auch freie Elektronenpaare, so werden die idealen geometrischen Anordnungen infolge unterschiedlicher Raumbeanspruchung verzerrt.

Nichtbindende Elektronenpaare (n-Elektronenpaare) sind *diffuser* und nehmen daher mehr Platz in Anspruch als bindende Elektronenpaare. Für die Stärke der Abstoßung gilt folgende Reihenfolge:





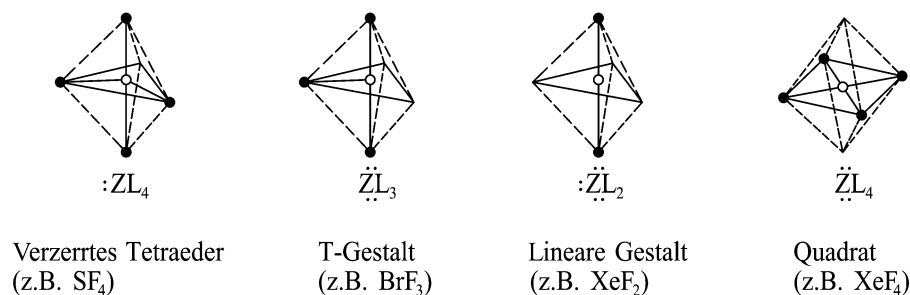
• Abb. 1.56 Mögliche Anordnung der bindenden und freien Elektronenpaare im $[\text{ICl}_4]^-$ -Komplex

• Abb. 1.56 zeigt den Einfluss der freien Elektronenpaare auf die *quadratisch-planare Anordnung* der vier Chloratome im $[\text{ICl}_4]^-$ -Komplex, und in • Abb. 1.57 sind die Strukturen einiger Polyfluoride mit nichtbindenden Elektronenpaaren dargestellt. Wie • Abb. 1.58 dokumentiert, verursacht bei gleicher Konfiguration die *größere Abstoßungskraft freier Elektronenpaare* auch eine Verkleinerung der idealen Bindungswinkel vom Methan, über Ammoniak zum Wasser hin [vgl. MC-Frage Nr. 454].

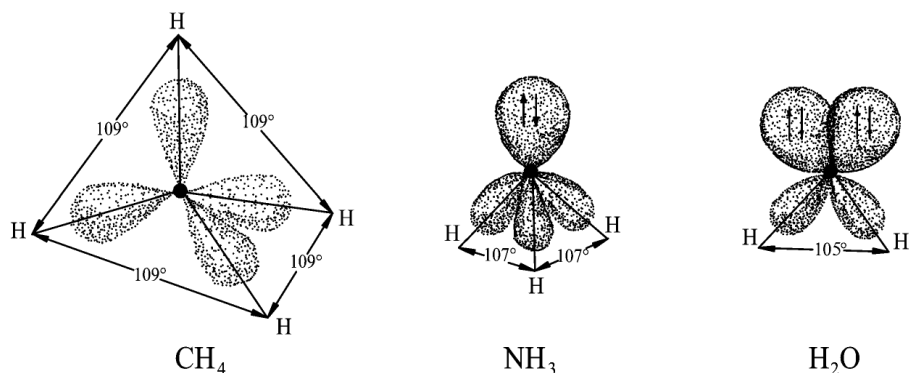
Ist das Zentralatom mit Liganden unterschiedlicher Elektronegativität verknüpft, so kommen Winkeldeformationen dadurch zustande, dass die Raumbeanspruchung der bindenden Elektronenpaare mit zunehmender Elektronegativität der Liganden sinkt.

Je „reiner“ also die Atombindung ist, desto mehr Platz nimmt das bindende Elektronenpaar ein. Die unterschiedlichen Abstoßungskräfte verschiedener bindender Elektronenpaare haben auch zur Folge, dass bei Anwesenheit unterschiedlicher Ligandensorten die einzelnen Liganden ganz bestimmte Positionen des Koordinationspolyeders besetzen.

Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen. Das π -Elektronenpaar bildet jedoch zusammen mit dem σ -Elektronenpaar eine abstoßende Einheit.



• Abb. 1.57 Koordinationspolyeder von Fluoriden mit freien Elektronenpaaren



o Abb.1.58 Bindungsrichtungen und freie Elektronenpaare in den Molekülen Methan, Ammoniak und Wasser

▣ Tab. 1.33 gibt Auskunft über die Stereochemie einiger anorganischer Substanzen.

Im Gegensatz zur Ionenbindung sind kovalente Bindungen gerichtet. Ihre Wirkung beschränkt sich auf die Atome, die durch gemeinsame Elektronenpaare miteinander verknüpft sind. Gehen von einem Atom mehrere solcher Elektronenpaarbindungen aus, so stellen sie sich nach einfachen geometrischen Gesetzmäßigkeiten zueinander ein und führen zu einer definierten räumlichen Anordnung der Atome (**Konfiguration**). Hierbei muss man aber zwischen der Hybridisierung des jeweiligen Zentralatoms (Spalte 2, ▣ Tab. 1.33) und dem Bau des Moleküls (Spalte 4, ▣ Tab. 1.33) unterscheiden. Letzterer wird durch die Anzahl der Liganden und die Lage ihrer Atomkerne bestimmt.

Das bisher Ausgeführte soll an den nachfolgenden Beispielen nochmals erläutert werden:

Zwei Elektronenpaare: Zwei von einem Zentralatom ausgehende Elektronenpaarbindungen (sp-Hybride) ergeben eine *lineare Struktur* (Bindungswinkel 180°). Bei dieser Anordnung haben die bindenden Elektronenpaare den größtmöglichen Abstand voneinander.

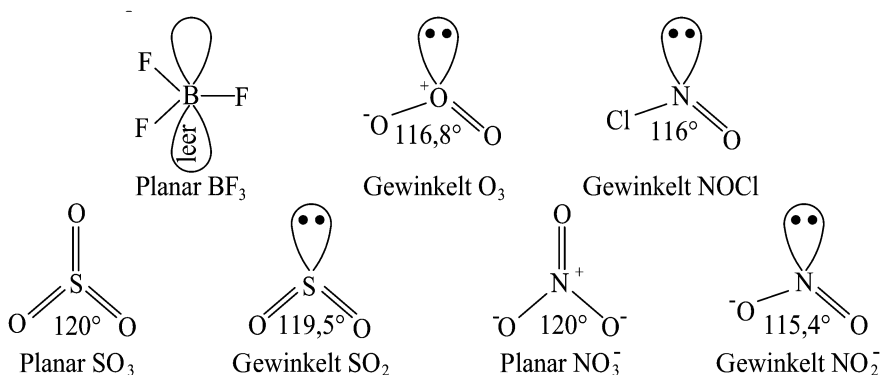
Mehrfachbindungen verursachen keine Änderung der Molekülgeometrie, so dass Moleküle wie **Kohlendioxid** [O=C=O], **Allen** [H₂C=C=CH₂], **Keten** [H₂C=C=O], das **Nitril-Kation** [(O=N=O)⁺] oder **Cyanwasserstoff** (Blausäure) [H-C≡N] und **Ethin** (Acetylen) [HC≡CH] ebenfalls eine lineare Struktur besitzen [vgl. MC-Fragen Nr. 419–427, 435, 436].

Drei Elektronenpaare: o Abb. 1.59 zeigt einige Beispiele von Molekülen der allgemeinen Formel ZL₃. Drei von einem Zentralatom ausgehende bindende Elektronenpaare, wie sie im **Bortrifluorid** [BF₃] vorliegen, weisen in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Die Moleküle besitzen somit eine *trigonal-planare Struktur* mit einem Bindungswinkel von 120° [vgl. MC-Fragen Nr. 413, 428, 430, 445].

▣ **Tab.1.33 Molekülgestalt von Verbindungen des Typs ZL_2 , ZL_3 , ZL_4 , ZL_5 , ZL_6 und ZL_7 (die jeweiligen Zentralatome sind fett gedruckt)**

[Z = Zentralatom, L = Ligand, X = Halogenatom, : = freies Elektronenpaar]

Summe der σ -, π - und n-Elektronenpaare	Anordnung der Elektronenpaare	Verbindungstyp	Anordnung der Liganden	Beispiele
2	Linear (sp)	ZL_2	Linear	BO_2^- , CO_2 , NO_2^+ , N_2O , Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, HCN , $NC-CN$, $HC\equiv CH$, HN_3 , N_3^- , $BeCl_2$, Komplexe des Ag
3	Trigonal-planar (sp^3)	ZL_3	Trigonal-planar	BX_3 , $B(OH)_3$, NO_2X , HNO_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , COX_2 , SO_3
		$:ZL_2$	Gewinkelt	SnX_2 , PbX_2 , $ON-X$, NO_2^- , O_3 , SO_2
4	Tetraedrisch (sp^3) (d^3s) Quadratisch (dsp^2)	ZL_4	Tetraedrisch	XeO_4 , P_4 (weißer Phosphor), H_3PO_4 , H_3PO_3 , POX_3 , H_3PO_2 , $Ni(CO)_4$
			Quadratisch-planar	Komplexe des Pt, Pd, Ni und Cu
		$:ZL_3$	Trigonal-pyramidal	CH_3^- , NH_3 , H_3O^+ , PX_3 , SOX_2 , SO_3^{2-} , H_2SO_3 , ClO_3^- , XeO_3 , NH_2OH , H_2N-NH_2 , NX_3
		$:ZL_2$	Gewinkelt	NH_2^- , H_2O , H_2F^+ , SX_2 , ClO_2 , XeO_2
5	Trigonal-bipyramidal (sp^3d) (dsp^3)	ZL_5	Trigonal-bipyramidal	PX_5 , SbX_5 , SOF_4 , XeO_3F_2 , $Fe(CO)_5$
		$:ZL_4$	Verzerrt tetraedrisch	SbX_4 , SX_4 , SeX_4 , TeX_4 , XeO_2F_2
		$:ZL_3$	T-förmig	XeF_3 , $XeOF_2$, VO_3
		$:ZL_2$	Linear	ICl_2 , $IBrCl$, I_3 , XeF_2
6	Tetragonal-bipyramidal (sp^3d^2) (d^2sp^3)	ZL_6	Oktaedrisch	AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PX_6^- , SF_6 , SeF_6 , IOF_5 , XeO_2F_4 , Komplexe des Fe und Co
		$:ZL_5$	Quadratisch-pyramidal	SbF_5^{2-} , SF_5^- , BrF_5 , IF_5 , $XeOF_4$
		$:ZL_4$	Quadratisch-planar	BrF_4^- , ICl_4^- , XeF_4
7	Pentagonal-bipyramidal (sp^3d^3)	ZL_7	Pentagonal-bipyramidal	IF_7 , $XeOF_6$
		$:ZL_6$	Verzerrt oktaedrisch	$SbBr_6^{3-}$, IF_6^- , XeF_6

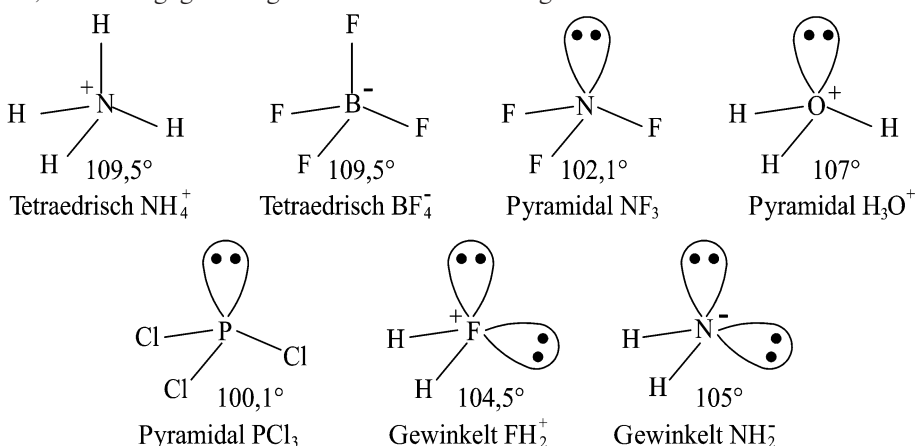


• Abb.1.59 Trigonal-planar- und gewinkelt-gebaute Moleküle

Auch hier bleibt, abgesehen von einer Änderung der Bindungswinkel, die trigonal-planare Struktur erhalten, wenn im Molekül statt einer Einfachbindung eine Doppelbindung vorhanden ist. Beispiele hierfür sind **Formaldehyd** [$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$], **Phosgen** [$\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$], **Harnstoff** [$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$], **Schwefeltrioxid** [SO_3] sowie das **Nitrat**- $[\text{NO}_3^-]$ und **Carbonat-Ion** [CO_3^{2-}] bzw. das **Hydrogencarbonat-Ion** [HCO_3^-] und **Ethen** (Ethylen) [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$] [vgl. MC-Fragen Nr. 428–432, 443].

Enthält ein Molekül (mit oder ohne Doppelbindung) anstelle eines Liganden ein *freies Elektronenpaar*, wie im Falle von **Schwefeldioxid** [SO_2], **Nitrosylchlorid** [$\text{O}=\text{N}-\text{Cl}$], **Zinn(II)-chlorid** [SnCl_2], **Ozon** [O_3] oder des **Nitrit-Ions** [NO_2^-], so wird aus der trigonal-planaren Molekülgestalt eine *gewinkelte Anordnung der Atome*, weil die Struktur eines Moleküls *nur* durch die Lage der Atome beschrieben wird [vgl. MC-Fragen Nr. 421, 425, 440].

Vier Elektronenpaare: Wie • Abb. 1.60 veranschaulicht, ordnen sich *vier* von einem Zentralatom ausgehende *bindende Elektronenpaare tetraedisch* um ein Zentralatom an, weil der gegenseitige Abstand von vier Liganden in der Tetraederstruktur der

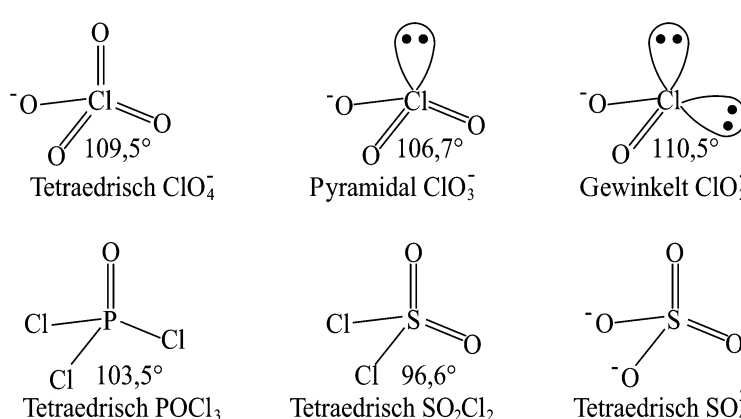


• Abb.1.60 Moleküle mit Einfachbindung und tetraedischer, pyramidaler bzw. gewinkelter Struktur

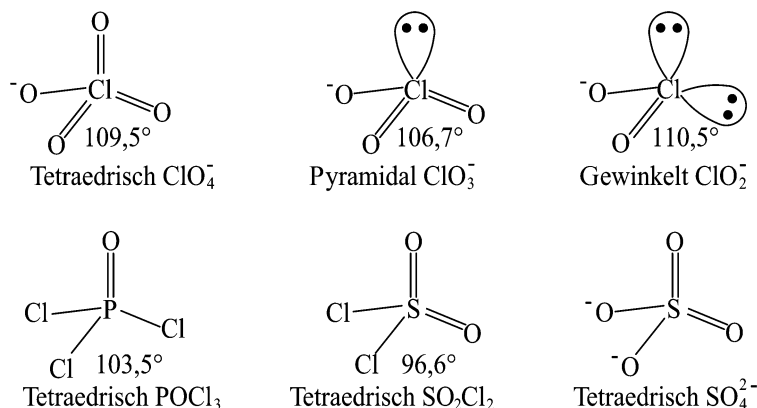
größtmögliche ist. Die Moleküle können mit der Annahme einer sp^3 -Hybridisierung des Zentralatoms (Bindungswinkel $109,5^\circ$) beschrieben werden. Beispiele für Moleküle mit tetraedrischer Konfiguration sind **Methan** $[CH_4]$, **Kohlenstofftetrahalogenide** $[CX_4]$, **Ammonium-** $[NH_4^+]$, **Tetrafluoroborat-** $[BF_4^-]$, **Tetrahydroxoborat-** $[B(OH)_4]$ und **Tetrafluoroberyllat-Ionen** $[BeF_4^{2-}]$ oder **Siliciumtetrachlorid** $[SiCl_4]$ [vgl. MC-Fragen Nr. 412, 432, 433, 439].

Ist eines der vier Elektronenpaare ein *freies Elektronenpaar* wie z. B. im **Methyl-Anion** $[CH_3^-]$, **Ammoniak** $[NH_3]$, **Stickstoff-** $[NX_3]$ und **Phosphortrihalogeniden** $[PX_3]$ oder im **Hydroxonium-Ion** $[H_3O^+]$, wird aus dem Tetraeder eine *trigonale Pyramide*, da die vierte Tetraederecke ligandenfrei (unbesetzt) bleibt. Hierbei steht das Zentralatom an der Spitze einer Pyramide mit dreieckiger Basisfläche. Der Bindungswinkel wird kleiner sein als der Tetraederwinkel, weil das nichtbindende Elektronenpaar, das nur der Anziehung *eines* positiven Atomkerns ausgesetzt und somit voluminöser ist, stärkere Abstoßungskräfte ausübt als die bindenden Elektronenpaare, die unter dem Einfluss von *zwei* positiven Atomkernen stehen und daher weniger diffus sind. Die Abnahme des Bindungswinkels vom **Ammoniak** $[NH_3]$ ($106,8^\circ$) zum **Stickstofftrifluorid** $[NF_3]$ ($102,1^\circ$) ist erklärbar mit der stärkeren Polarisierung der N-F-Bindung [vgl. MC-Fragen Nr. 428, 444, 1529].

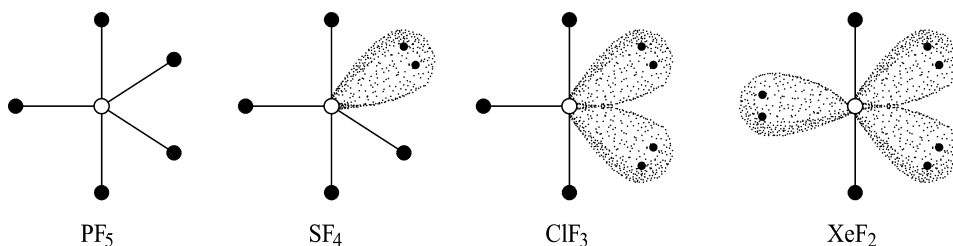
Im **Wasser** $[H_2O]$ oder **Amid-Ion** $[NH_2^-]$ mit *zwei freien Elektronenpaaren* [zwei unbesetzten Tetraederecken] liegen schließlich *gewinkelte Moleküle* in der Geometrie eines gleichschenkligen Dreiecks vor. Bei zwei Liganden und zwei freien Elektronenpaaren beträgt der Tetraederwinkel etwa $104,5^\circ$.

Da die σ - und die π -Bindung einer Doppelbindung zusammen *eine* „abstoßende“ Einheit bilden, sind – wie dies  auch Moleküle wie **Sulfurylchlorid** $[SO_2Cl_2]$, **Phosphoroxidchlorid** $[POCl_3]$ sowie das **Sulfat-** $[SO_4^{2-}]$ und das **Perchlorat-Ion** $[ClO_4^-]$ *tetraedrisch* gebaut [vgl. MC-Fragen Nr. 410, 411].

Hingegen besitzt das Zentralatom im **Chlor(VI)-oxid** $[ClO_3]$, in der **Chlorsäure** $[HClO_3]$ und im **Chlorat-Ion** $[ClO_3^-]$ ein freies Elektronenpaar, was zu einer *pyramidalen Struktur* führt. Im **Chlorit-Ion** $[ClO_2^-]$ mit zwei freien Elektronenpaaren sind zwei



• Abb. 1.61 Moleküle mit Doppelbindung und tetraedrischer, pyramidalen bzw. gewinkelter Struktur



• Abb. 1.62 Moleküle mit fünf bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren
 [$\circ$ = Zentralatom, $\bullet$ = F-Atom, $:$ = freies Elektronenpaar]

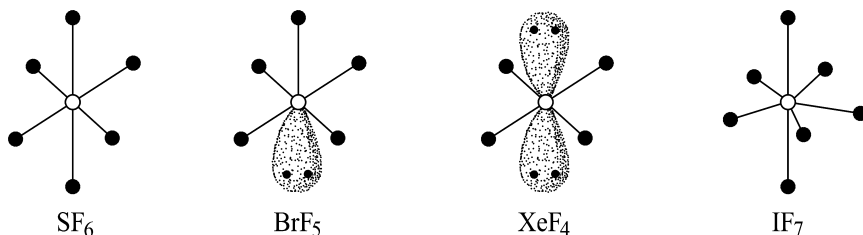
Ecken des Tetraeders ligandenfrei, sodass das Molekül *gewinkelt* gebaut ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 387, 436**].

Fünf Elektronenpaare: In **Phosphorpentahalogeniden** $[\text{PX}_5]$ ordnen sich die Liganden um ein Zentralatom zu einer *trigonalen Bipyramide*. Die ψ -Funktionen von fünf gleichwertigen Elektronen können durch Hybridisierung von einem s-, drei p- und einem d-AO gebildet werden (**sp^3d -Hybridorbital**). In der trigonalen Bipyramide sind die fünf Positionen nicht äquivalent. Die in der Ebene liegenden drei *äquatorialen Liganden* schließen einen Winkel von 120° ein, die beiden *axialen Liganden* an den Spitzen der Bipyramide bilden mit der Äquatorebene einen Winkel von 90° [vgl. **MC-Fragen Nr. 408, 438**].

Auf die trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder lassen sich auch Moleküle wie **Schwefeltetrafluorid** $[\text{SF}_4]$, **Chlortrifluorid** $[\text{ClF}_3]$ oder **Xenondifluorid** $[\text{XeF}_2]$ (• Abb. 1.62) zurückführen. Damit erklärbar ist auch der *deformierte Tetraeder* des SF_4 (4 Liganden + 1 freies Elektronenpaar), die *T-Gestalt* des ClF_3 (3 Liganden + 2 freie Elektronenpaare) sowie die *lineare Struktur* des XeF_2 (2 Liganden + 3 freie Elektronenpaare). Dies rührt daher, dass in einer trigonalen Bipyramide *freie Elektronenpaare* vorzugsweise *äquatoriale Positionen* einnehmen.

Sechs Elektronenpaare: Ein Zentralatom wird von *sechs* Liganden *oktaedrisch* umgeben. Beispiele hierfür sind **Schwefelhexafluorid** $[\text{SF}_6]$ und das **Hexafluoroaluminat-Ion** $[\text{AlF}_6^3-]$. Sechs gleichwertige ψ -Funktionen entsprechen einer Kombination eines s-, dreier p- und zweier d-AO (**sp^3d^2 -Hybridorbital**).

Wie • Abb. 1.63 zeigt, enthalten auch **Brompentafluorid** $[\text{BrF}_5]$, **Xenontetrafluorid** $[\text{XeF}_4]$ oder das **Iodtetrachlorid-Anion** $[\text{ICl}_4^-]$ sechs Paare an bindenden und nichtbindenden Elektronen. Sie besitzen jedoch aufgrund freier Elektronenpaare die Gestalt



• Abb. 1.63 Moleküle mit sechs bzw. sieben bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren [$\circ$ = Zentralatom, $\bullet$ = F-Atom, $:$ = freies Elektronenpaar]

einer *tetragonalen Pyramide* [5 bindende + 1 freies Elektronenpaar] bzw. sind *planar-quadratisch* [4 bindende + 2 freie Elektronenpaare] gebaut.

Sieben Elektronenpaare: Sieben Liganden wie z.B. im **Iodheptafluorid** [IF₇] ordnen sich um ein Zentralatom *pentagonal-bipyramidal* an. Bei *sechs* Liganden und *einem* freien Elektronenpaar resultiert hieraus eine *verzerrt-oktaedrische* Struktur.

1.4.3 Bindungsordnung, Bindungsparameter

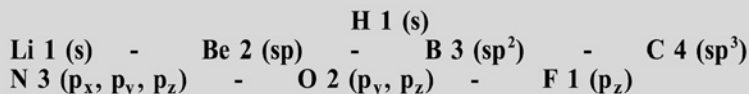
1.4.3.1 Bindigkeit (Bindungsgrad)

Die *Anzahl der effektiven Bindungen*, die ein bestimmtes Atom eingehen kann, heißt **Bindungsgrad** oder **Bindungsordnung**. Die Bindungsordnung entspricht in den Valenzstrich-Formeln der Zahl der Bindungsstriche (Zahl der bindenden Elektronenpaare), während sie in der MO-Theorie als die Hälfte der Differenz aus der Anzahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der antibindenden Elektronen definiert ist [siehe ► Kap. 1.4.4 und **MC-Fragen Nr. 300, 453, 454**].

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{1}{2} (\text{Zahl der bindenden Elektronen} - \text{Zahl der antibindenden Elektronen})$$

Die Bindigkeit wird in erster Linie durch die Zahl der einfach besetzten AO bestimmt. In manchen Fällen ist dabei vor der Bindungsbildung eine Überführung in einen energiereicheren Valenzzustand mit anschließender Hybridisierung notwendig.

Für Wasserstoff und die Elemente der 2. Periode ergeben sich folgende Bindungsgrade (in Klammern gesetzt wurden die einfach besetzten AO):



Gewisse Atome mit freiem Elektronenpaar (N, P, O, S) können auch dadurch Bindungen eingehen, dass sie einem Bindungspartner zwei Elektronen zur Verfügung stellen. Daraus resultiert eine **Vierbindigkeit** des Stickstoffs im **Ammonium-Ion** [NH₄⁺], während der Sauerstoff im **Hydroxonium-Ion** [H₃O⁺] **dreibindig** ist [vgl. **MC-Frage Nr. 455**].

Bei den Elementen der 3. Periode (P, S, Cl) enthält die Valenzschale auch d-Orbitale, sodass s-, p- und d-AO hybridisiert werden können. Man findet daher oft Bindungsgrade von größer als 4.

1.4.3.2 Bindungslängen

Die **Bindungslänge** ist der lineare Abstand zwischen den Schwerpunkten zweier kovalent gebundener Atome. Sie ist abhängig von:

- der *Größe* (den Radien) der gebundenen Atome,
- der *Bindungsordnung* und
- der *Polarität* der Bindung.

Generell nimmt die Länge einer kovalenten Bindung mit zunehmender Bindungsordnung ab. Doppelbindungen und Dreifachbindungen sind kürzer als Einfachbindungen. Bei gleicher Bindungsordnung nimmt die Bindungslänge [A-X] mit steigendem