

de Gruyter Lehrbuch
Ralf Steudel
Chemie der Nichtmetalle

Ralf Steudel

Chemie der Nichtmetalle

Von Struktur und Bindung zur
Anwendung

3., vollständig neu bearbeitete Auflage

unter Mitwirkung von
Ingo Krossing und Yana Steudel



Walter de Gruyter · Berlin · New York

Professor Dr. rer. nat. Ralf Steudel
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Professor Dr. Ingo Krossing
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albertstraße 21
79104 Freiburg

Dr. Yana Steudel
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Das Buch enthält 133 Abbildungen und 57 Tabellen.

ISBN 978-3-11-019448-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Gedruckt auf säurefreiem Papier, das die US-ANSI-Norm über Haltbarkeit erfüllt.

© Copyright 2008 by Walter de Gruyter GmbH & Co., D-10785 Berlin.

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmung und Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Printed in Germany.

Datenkonvertierung: Dörlemann Satz GmbH & Co. KG, Lemförde. – Druck und Bindung: Druckhaus „Thomas Müntzer“, Bad Langensalza. – Einbandgestaltung: Martin Zech, Bremen. Einbandkonzept: +malsy, Willich.

Vorwort

Das vorliegende Buch ist ursprünglich aus Vorlesungen entstanden, die ich viele Jahre lang an der Technischen Universität Berlin gehalten habe und die auf Anregung des Verlages zu einem Lehrbuch erweitert wurden. Es wendet sich an Studierende der Chemie in allen Stufen der Ausbildung vom Vordiplom oder Bachelor bis zur Promotion. Nachdem die früheren Auflagen über mehrere Jahrzehnte an den Hochschulen und Fachhochschulen freundlich aufgenommen und darüber hinaus in mehrere Sprachen übersetzt wurden, hoffe ich, dass diese Neubearbeitung ebenso viele Leser finden möge.

Die bewährte Einteilung in einen theoretischen Teil I und einen stofflichen Teil II wurde beibehalten. Der gesamte Text wurde auf den neuesten Stand gebracht. Dabei hat der neue Koautor, Prof. Dr. Ingo Krossing, frische Ideen eingebracht und an der Bearbeitung der Kapitel 2 (Bindungstheorie), 10 (Phosphor, Arsen) und 13.1 (Fluor) mitgewirkt. Alle Gleichungen, Grafiken und Abbildungen wurden neu erstellt und optimiert. An größeren Änderungen sind außerdem folgende zu erwähnen. Im allgemeinen Teil I wurde auf die bisherige Darstellung des Atombaues und der Valence-Bond-Theorie der kovalenten Bindung verzichtet. Dadurch ist das Werk etwas schlanker geworden. Da die Molekülorbital-Theorie im Bereich der Anorganischen Chemie der VB-Theorie weit überlegen ist, werden die Bindungsverhältnisse in allen Molekülen prinzipiell auf der Grundlage der MO-Theorie erklärt, was in der Lehrbuchliteratur nicht weit verbreitet ist. Die zuvor im Kapitel „Schwefel, Selen, Tellur“ untergebrachte Behandlung der hypervalenten oder hyperkoordinierten Verbindungen wurde in das Kapitel 2 „Chemische Bindung“ vorgezogen. Ein Abschnitt über quantenchemische Rechenmethoden ist in diesem Kapitel neu hinzu gekommen. Damit sollen die mehr präparativ orientierten Leser in die Lage versetzt werden, wissenschaftliche Publikationen mit einem theoretischen Teil nach ihrer Qualität zu beurteilen. Aktualisiert wurde auch das Kapitel Bindungseigenschaften, in dem die an kovalenten Bindungen messbaren Größen erläutert werden.

Im speziellen Teil II werden die nichtmetallischen Elemente und ihre wichtigsten und interessantesten Verbindungen behandelt, wobei die Reihenfolge der Kapitel der Stellung der Elemente im Periodensystem angepasst wurde. Dabei wird den heutigen Erwartungen entsprechend in viel stärkerem Umfang als zuvor auf die zahlreichen praktischen Anwendungen der entsprechenden Verbindungen und Produkte im täglichen Leben und auf ihre Bedeutung für die Industrie, die Landwirtschaft, die Medizin, den Umweltschutz und andere Bereiche hingewiesen.

Die Literatur wurde bis zum Frühjahr 2008 berücksichtigt. Die zahlreichen im Text angegebenen Zitate haben den Zweck, über neuere Quellen einen Einstieg in die betreffenden Sachverhalte zu ermöglichen. Nicht immer sind dabei die zitierten Autoren diejenigen, denen der Verdienst um eine bestimmte Entdeckung zukommt, insbesondere bei den zitierten Übersichtsartikeln und Fortschrittsberichten. Um den Umfang der Fußnoten in Grenzen zu halten, wurde bei Arbeiten mit mehr als drei Autoren auf die Nennung aller Namen bis auf einen verzichtet. Nur ausnahmsweise zitiert wurden die bekannten Handbücher der Anorganischen Chemie (z.B. GMELIN) und der Chemischen Technologie (z.B. ULLMANN, WINNACKER-KÜCHLER und KIRK-OTHMER), die jedoch nach wie vor außerordentlich wichtige Quellen für verlässliche Informationen sind. Solchen Nachschlage-

werken, die von Experten verfasst wurden und die auf einer kritischen Sichtung der Literatur beruhen, ist der Vorzug zu geben vor anonym publizierten Datensammlungen im Internet, die oft gravierende Fehler enthalten. Auch die jährlich erscheinenden Fortschrittsberichte der Royal Society of Chemistry zur Anorganischen Chemie (*Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. A*) bieten eine gute Möglichkeit, sich über aktuelle Entwicklungen bezüglich einzelner Elemente zu informieren (www.rsc.org/annrepa).

Dieses Lehrbuch hat von zahlreichen stimulierenden Diskussionen mit Studierenden, Doktoranden und Kollegen profitiert, denen ich für ihre Hinweise danke. Anregungen und Kritik der Leser sind immer willkommen. Meiner Frau Dr. Yana Steudel danke ich sehr herzlich für die aufopferungsvolle Mitarbeit bei der Erstellung der mehr als 1000 Grafiken und Abbildungen sowie dem Verlag Walter de Gruyter für die konstruktive Zusammenarbeit.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 2008

Ralf Steudel, TU Berlin

Inhalt

Teil I: Die chemische Bindung

1	Einführung	3
2	Die chemische Bindung	9
2.1	Die Ionenbindung	10
2.1.1	Einführung	10
2.1.2	Die Ionisierungsenergie	10
2.1.3	Die Elektronenaffinität	12
2.1.4	Ionengitter und Ionenradien	14
2.1.5	Gitterenergie und Gitterenthalpie	16
2.1.6	Bestimmung von Gitterenergie und Gitterenthalpie	17
2.1.7	Bedeutung der Gitterenthalpie	19
2.1.8	Polarisation von Anionen durch Kationen	22
2.2	Moleküle und ihre Geometrie	25
2.2.1	Strukturbestimmungsmethoden	25
2.2.2	Die VSEPR-Methode zur Strukturermittlung	26
2.3	Molekülsymmetrie und Punktgruppensymbole	36
2.4	Die kovalente Bindung	41
2.4.1	Das Molekül-Ion $[H_2]^+$	42
2.4.2	Das Molekül H_2	49
2.4.3	Homonukleare Moleküle mit <i>s</i> - und <i>p</i> -Orbitalen	53
2.4.4	Photoelektronenspektroskopie kleiner Moleküle	59
2.4.5	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	62
2.4.6	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie $D_{\infty h}$	64
2.4.7	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie C_{2v}	68
2.4.8	Vieratomige Moleküle der Symmetrie D_{3h}	70
2.4.9	Vieratomige Moleküle der Symmetrie C_{3v}	74
2.4.10	Fünfatomige Moleküle	77
2.5	Die koordinative Bindung	79
2.6	Hyperkoordinierte oder hypervalente Verbindungen	83
2.7	Quantenchemische Berechnung von Struktur und Eigenschaften von Molekülen	90
2.7.1	Physikalische Grundlagen: <i>ab initio</i> -Methoden	91
2.7.2	Näherungen für die Wellenfunktion/Molekülorbitale	91
2.7.3	<i>Ab initio</i> -Methoden: Näherungen für den HAMILTON-Operator	95
2.7.4	<i>Ab initio</i> -Methoden: Das Basissatz- und Korrelations-Limit	98
2.7.5	DFT-Methoden	99
2.7.6	Ablauf einer quantenchemischen Geometrieoptimierung	101
2.7.7	Qualität der Geometrieoptimierung am Beispiel von P_4 und S_4N_4	102
2.7.8	Berechnung physikalischer Messgrößen	103

3	Die VAN DER WAALS-Wechselwirkung	105
3.1	Der Dipoleffekt	105
3.2	Der Induktionseffekt	107
3.3	Der Dispersionseffekt	108
3.4	VAN DER WAALS-Radien	110
3.5	VAN DER WAALS-Moleküle	112
4	Bindungseigenschaften	113
4.1	Allgemeines	113
4.2	Bindungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie	114
4.2.1	Zweiatomige Moleküle	114
4.2.2	Mehratomige Moleküle	117
4.2.3	Warum ist Sauerstoff gasförmig und Schwefel fest?	121
4.3	Der Kernabstand	123
4.4	Die Valenzkraftkonstante	126
4.4.1	Zweiatomige Moleküle	126
4.4.2	Zweiatomige Gruppen	128
4.4.3	Dreiatomige Moleküle	129
4.5	Zusammenhänge zwischen den Bindungseigenschaften	131
4.6	Polarität kovalenter Bindungen und Elektronegativität	133
4.6.1	Allgemeines	133
4.6.2	Elektronegativitäten	134
4.6.3	Das Bindungsmoment	140
4.7	Elektronendichteverteilung in Molekülen und Kristallen	144

Teil II: Chemie der Nichtmetalle

5	Wasserstoff	149
5.1	Elementarer Wasserstoff	149
5.2	Wasserstoff-Ionen H^+	154
5.3	Säuren	156
5.4	Basen	160
5.5	Die relative Stärke von Säuren und Basen	162
5.5.1	Verdünnte Lösungen	162
5.5.2	Konzentrierte und wasserfreie Säuren	165
5.6	Die Wasserstoffbrückenbindung	167
5.6.1	Allgemeines	167
5.6.2	Allgemeine Eigenschaften von Wasserstoffbrücken	169
5.6.3	Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken	170
5.6.4	Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen	173
5.6.5	Theorie der Wasserstoffbrückenbindung	181
5.7	Wasserstoffverbindungen (Hydride)	185
5.7.1	Allgemeines	185
5.7.2	Kovalente Hydride	186
5.7.3	H_2 als Komplexligand	186
5.7.4	Salzartige Hydride	188
5.7.5	Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride)	191

6	Bor	195
6.1	Allgemeines	195
6.2	Bindungsverhältnisse	196
6.3	Elementares Bor	199
6.3.1	Herstellung	200
6.3.2	Kristallstrukturen	201
6.3.3	Bindungsverhältnisse	202
6.4	Metallboride und Borcarbid	204
6.4.1	Boride	204
6.4.2	Borcarbid	205
6.5	Borane und Hydroborate	206
6.5.1	Allgemeines	206
6.5.2	Diboran	207
6.5.3	Höhere Borane	209
6.5.4	Hydroborate	211
6.6	Organoborane	214
6.7	Carborane	215
6.8	Halogenide des Bors	217
6.8.1	Trihalogenide	218
6.8.2	Subhalogenide	219
6.9	Sauerstoffverbindungen des Bors	221
6.9.1	Allgemeines	221
6.9.2	Bortrioxid und Borsäuren	221
6.9.3	Borate	224
6.10	Bor-Stickstoff-Verbindungen	226
6.10.1	Allgemeines	226
6.10.2	Borazin	227
6.10.3	Bornitrid	229
6.10.4	Nitridoborate	231
7	Kohlenstoff	233
7.1	Allgemeines	233
7.2	Bindungsverhältnisse	234
7.3	Modifikationen des Kohlenstoffs	238
7.3.1	Graphit	239
7.3.2	Diamant	241
7.3.3	Fullerene	244
7.3.4	Kohlenstoff-Nanoröhren	247
7.3.5	Oberflächenverbindungen	248
7.4	Ruß, Kohle und Koks	249
7.5	Graphitverbindungen	251
7.5.1	Kovalente Graphitverbindungen	251
7.5.2	Ionische Graphitverbindungen	253
7.6	Halogenide des Kohlenstoffs	255
7.7	Chalkogenide des Kohlenstoffs	256
7.7.1	Oxide	256
7.7.2	Sulfide, Selenide, Telluride	259

7.7.3	Kohlensäuren und Carbonate	261
7.8	Nitride des Kohlenstoffs	264
7.8.1	Hydrogencyanid und Cyanide	264
7.8.2	Binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	265
8	Silicium und Germanium	267
8.1	Allgemeines	267
8.2	Bindungsverhältnisse	268
8.3	Die Elemente	273
8.4	Silicide und Germanide	276
8.5	Hydride von Silicium und Germanium	278
8.5.1	Herstellung	279
8.5.2	Reaktion der Silane	280
8.6	Halogenide von Silicium und Germanium	281
8.6.1	Fluoride	281
8.6.2	Chloride	282
8.6.3	Sonstige Si-Halogenide	284
8.7	Oxide von Silicium und Germanium	285
8.8	Oxosäuren, Silicate und Germanate	287
8.8.1	Kieselsäuren und Siloxane	287
8.8.2	Silicate	289
8.8.3	Germanate	294
8.9	Gläser	294
8.10	Silicium-Stickstoff-Verbindungen	298
8.11	Organosilicium-Verbindungen	299
8.11.1	Organosilane	299
8.11.2	Ungesättigte Organosilicium- und -germanium-Verbindungen	301
8.11.3	Organosiloxane	304
8.12	Sonstige Si-Verbindungen	305
8.12.1	Siliciumcarbid	305
8.12.2	Siliciumnitrid	306
8.12.3	Siliciumsulfide	307
9	Stickstoff	309
9.1	Elementarer Stickstoff	309
9.2	N ₂ als Komplexligand	311
9.3	Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	314
9.4	Hydride des Stickstoffs	320
9.4.1	Allgemeines	320
9.4.2	Ammoniak NH ₃	320
9.4.3	Hydrazin N ₂ H ₄	324
9.4.4	Diazen (Diimin) N ₂ H ₂	325
9.4.5	Hydrogenazid HN ₃ und Azide	326
9.4.6	Tetrazen(2) N ₄ H ₄	328
9.4.7	Hydroxylamin NH ₂ OH	328
9.4.8	Wasserähnliche Lösungsmittel	329

9.5	Halogenide und Oxidhalogenide des Stickstoffs	336
9.5.1	Halogenide	336
9.5.2	Oxidhalogenide	339
9.6	Oxide des Stickstoffs	340
9.6.1	Allgemeines	340
9.6.2	Distickstoffoxid N_2O	341
9.6.3	Stickstoffmonoxid NO und Distickstoffdioxid N_2O_2	341
9.6.4	Distickstofftrioxid N_2O_3	344
9.6.5	Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstofftetroxid N_2O_4	345
9.6.6	Distickstoffpentoxid N_2O_5	347
9.7	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	348
9.7.1	Allgemeines	348
9.7.2	Salpetersäure HNO_3 oder $HONO_2$	348
9.7.3	Peroxosalpetersäure HNO_4 bzw. $HOONO_2$	350
9.7.4	Salpetrige Säure HNO_2 bzw. $HONO$	351
9.7.5	Peroxosalpetrige Säure $HOONO$	352
9.7.6	Hyposalpetrige Säure $(HON)_2$	352
10	Phosphor und Arsen	355
10.1	Allgemeines	355
10.2	Bindungsverhältnisse in P- und As-Verbindungen	355
10.3	Phosphor und Arsen	358
10.3.1	Herstellung der Elemente	359
10.3.2	Modifikationen von Phosphor und Arsen	360
10.4	Hydride von Phosphor und Arsen	363
10.4.1	Phosphan und Arsan	364
10.4.2	Diphosphan(4)	365
10.5	Phosphide	366
10.6	Organophosphane	368
10.7	Diphosphene und Phosphaalkine	370
10.8	Halogenide des Phosphors und Arsens	371
10.8.1	Trihalogenide EX_3	372
10.8.2	Tetrahalogenide E_2X_4	374
10.8.3	Pentahalogenide EX_5	374
10.8.4	Starke LEWIS-Säuren	377
10.9	Phosphorane	379
10.10	Oxide des Phosphors und Arsens	381
10.10.1	Phosphor(III)-oxid	381
10.10.2	Phosphor(V)-oxid	382
10.10.3	Arsenoxide	384
10.11	Sulfide des Phosphors und Arsens	385
10.12	Oxosäuren von Phosphor und Arsen und deren Derivate	387
10.12.1	Oxosäuren mit einem P-Atom	387
10.12.2	Kondensierte Phosphorsäuren	391
10.12.3	Peroxophosphorsäuren	392
10.12.4	Thiophosphorsäuren	393
10.12.5	Halogeno- und Amidophosphorsäuren	393

10.12.6	Oxo- und Thiosäuren des Arsens und ihre Salze	393
10.13	Phosphor(V)-nitrid und Nitridophosphate	394
10.14	Phosphazene	394
11	Sauerstoff	399
11.1	Elementarer Sauerstoff	399
11.1.1	Molekularer Sauerstoff O_2	399
11.1.2	Atomarer Sauerstoff	406
11.1.3	Ozon O_3	407
11.2	Bindungsverhältnisse am Sauerstoffatom in kovalenten und ionischen Verbindungen	411
11.2.1	Oxide	411
11.2.2	Peroxide	414
11.2.3	Superoxide	415
11.2.4	Ozonide	416
11.2.5	Dioxygenylverbindungen	417
11.2.6	Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen $[O_2]^+$, $[O_2]^-$ und $[O_2]^{2-}$	418
11.3	Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	419
11.3.1	Allgemeines	419
11.3.2	Wasser	419
11.3.3	Wasserstoffperoxid H_2O_2	421
11.3.4	Das Hydroxylradikal $[OH]^\bullet$	425
11.4	Fluoride des Sauerstoffs	426
11.4.1	Allgemeines	426
11.4.2	Sauerstoffdifluorid OF_2	426
11.4.3	Disauerstoffdifluorid O_2F_2	427
11.5	Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	428
12	Schwefel, Selen und Tellur	431
12.1	Allgemeines	431
12.2	Bindungsverhältnisse und Tendenzen in der 16. Gruppe	432
12.3	Herstellung der Elemente	434
12.3.1	Gewinnung von Schwefel	434
12.3.2	Herstellung von Selen und Tellur	435
12.4	Modifikationen der Chalkogene	436
12.4.1	Schwefel	436
12.4.2	Modifikationen von Selen und Tellur	443
12.5	Homoatomare Chalkogen-Kationen	444
12.6	Kettenaufbau- und -abbau-Reaktionen	447
12.7	Hydride der Chalkogene	448
12.7.1	Hydride H_2E	448
12.7.2	Polysulfane H_2S_n	449
12.8	Metallchalkogenide	451
12.9	Diorganopolysulfane	455
12.10	Oxide der Chalkogene	455
12.10.1	Dioxide	456

12.10.2	Trioxide	458
12.10.3	Niedere Schwefeloxide	461
12.11	Oxo-, Thio- und Halogeno-Säuren der Chalkogene	462
12.11.1	Allgemeines	462
12.11.2	Schweflige Säure (H_2SO_3)	463
12.11.3	Selenige Säure (H_2SeO_3) und Tellurige Säure (H_2TeO_3)	465
12.11.4	Schwefelsäure (H_2SO_4)	466
12.11.5	Selensäure (H_2SeO_4) und Tellursäuren (H_2TeO_4 und $\text{Te}(\text{OH})_6$)	467
12.11.6	Peroxooschwefelsäuren (H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	468
12.11.7	Halogenoschwefelsäuren ($\text{HS}_n\text{O}_{3n}\text{X}$)	469
12.11.8	Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und Sulfandisulfonsäuren ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$)	470
12.11.9	Dithionsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)	471
12.11.10	Dithionige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	471
12.12	Halogenide und Oxidhalogenide	472
12.12.1	Allgemeines	472
12.12.2	Schwefelhalogenide	473
12.12.3	Schwefeloxidhalogenide	477
12.12.4	Selen- und Tellurhalogenide	478
12.13	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	480
13	Die Halogene	485
13.1	Allgemeines	485
13.2	Die Elemente Fluor bis Iod	486
13.3	Bindungsverhältnisse	488
13.4	Fluor	489
13.4.1	Herstellung von Fluor	489
13.4.2	Eigenschaften von Fluor	491
13.4.3	Herstellung von Fluoriden	491
13.4.4	Verwendung fluorierter Verbindungen	493
13.4.5	Bindungsverhältnisse in Fluoriden	496
13.4.6	Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen	497
13.5	Chlor, Brom und Iod	499
13.5.1	Herstellung und Eigenschaften der Elemente	499
13.5.2	Halogenide	502
13.5.3	Polyhalogenid-Ionen	504
13.5.4	Positive Halogen-Ionen	507
13.5.5	Interhalogenverbindungen	509
13.5.6	Sauerstoff-Verbindungen von Chlor, Brom und Iod	512
13.6	Pseudohalogene	523
14	Die Edelgase	525
14.1	Allgemeines	525
14.2	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	526
14.3	Xenonverbindungen	527
14.3.1	Xenonfluoride	528

14.3.2	Reaktionen der Xenonfluoride	529
14.3.3	Oxide und Oxosalze des Xenons	531
14.3.4	Oxidfluoride des Xenons	532
14.3.5	Sonstige Xenon-Verbindungen	533
14.4	Verbindungen der übrigen Edelgase	535
14.5	Elektronegativitäten der Edelgase	536
14.6	Bindungsverhältnisse bei Edelgasverbindungen	537
14.6.1	Zweiatomige Moleküle und Ionen	537
14.6.2	Mehratomige Moleküle und Ionen	537
14.6.3	Existenz und Nichtexistenz von Edelgasverbindungen	540
Sachregister		543

Teil I: Chemische Bindung und Moleküleigenschaften

1 Einführung

Deutschland ist der viertgrößte Chemieproduzent der Welt – hinter den USA, Japan und China – und in Europa mit Abstand führend. Der Anteil Deutschlands an der weltweiten Chemieproduktion betrug im Jahre 2006 rund 8 %, bei einem Umsatz von mehr als 150 Milliarden Euro, erwirtschaftet von 440 000 Mitarbeitern. Das ist mehr als der Anteil der gesamten deutschen Wirtschaftsleistung an der Weltwirtschaft (6 %). Mehr als 40 Chemieparks gibt es in Deutschland, darunter die BASF mit dem größten Chemieareal der Welt in Ludwigshafen.

Die nichtmetallischen Elemente und ihre Verbindungen bilden die Grundlage vieler klassischer und moderner industrieller Verfahren und wichtiger Anwendungen, ohne die die Menschheit nicht in dem Wohlstand leben könnte, der sich zumindest in den Industrie- und Schwellenländern entwickelt hat. Klassische Produkte sind beispielsweise die Düngemittel auf Basis von Ammoniak, die dafür sorgen, dass die meisten Menschen ausreichend zu essen haben und ohne die in den vergangenen hundert Jahren wohl mehrere Milliarden (und nicht Millionen) Menschen verhungert wären. Für die Entwicklung und Erforschung der Ammoniak-Synthese aus den Elementen wurden daher nicht weniger als drei Nobelpreise vergeben. Auch das 1880 in Deutschland eingeführte SOLVAY-Verfahren zur Sodaherstellung, das 1888 von SIEMENS erfundene und noch heute verwendete Verfahren zur O_3 -Herstellung im elektrischen Ozonisator, die erste technische Chloralkali-Elektrolyse, die 1890 in Griesheim installiert wurde, oder das 1895 in Louisiana, USA, eingeführte FRASCH-Verfahren zur Schwefel-Gewinnung sind bis heute wichtige Prozesse. Im Jahre 1911 wurde die erste Wasserstoffperoxid-Fabrik der Welt in Kärnten errichtet, und 1915 begann die Produktion von Salpetersäure aus Ammoniak in Hoechst. 1933 wurde erstmals fast reines D_2O durch fortgesetzte Elektrolyse von Wasser isoliert und damit die Voraussetzung für den späteren Bau von Kernreaktoren geschaffen. Die 1941 von ROCHOW und Mitarbeitern entwickelte Direktsynthese von Methylchlorsilanen bildet bis heute die Grundlage der Silikonchemie, die global ein Milliardengeschäft darstellt.

Diesen klassischen und teilweise schon historischen Verfahren stehen zahlreiche moderne Entwicklungen gegenüber, die auf den 23 nichtmetallischen Elementen basieren. Dies kann mit einem kurzen Streifzug quer durch den entsprechenden Teil des Periodensystems leicht dokumentiert werden, denn nichtmetallische Produkte begleiten uns heute direkt oder indirekt durch jeden Tag.

Wasserstoff dient heute nicht mehr nur als chemisches Reduktions- und Hydrierungsreagenz, sondern in steigendem Maße als sekundärer Energieträger für umweltfreundliche Fahrzeuge, sei es durch direkte Verbrennung in einem klassischen Motor, sei es durch Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen. Daher sind die effiziente Erzeugung und die kostengünstige Speicherung dieses Elementes aktuelle Forschungsthemen von überragender Bedeutung. Möglicherweise wird anstelle der geplanten Wasserstoffwirtschaft aber eine Methanolwirtschaft treten, wobei das leicht zu speichernde MeOH aus CO_2 und H_2 herzustellen wäre.¹ Andererseits fliegen Raketen, angetrieben durch die Ver-

¹ G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

brennung von flüssigem Wasserstoff mit flüssigem Sauerstoff oder – im Falle von Feststoffraketen – von einer Mischung aus Ammoniumperchlorat und Aluminiumpulver, in den Weltraum und erlauben die Stationierung von Satelliten in Erdumlaufbahnen sowie den Aufbau und Betrieb der Internationalen Raumstation. Zurück zur Erde: Wasserstoffbrücken-Bindungen sind Strukturelemente, die fast das gesamte belebte und unbelebte Geschehen auf unserem Planeten beeinflussen, vom flüssigen Wasser in den Ozeanen bis zur Doppelhelix der DNA.

Das Element *Bor* tritt uns als Bornitrid und Borcarbid in Form von Hochleistungskeramiken und als Neutronenabsorber in Kernreaktoren entgegen. Der große Neutroneneinfangquerschnitt von ^{10}B gibt auch Anlass zu der Hoffnung, dass mit borreichen Verbindungen eine bessere Strahlentherapie von Krebsgeschwüren entwickelt werden kann. Überzüge aus Bornitrid oder Diamant auf Metallen veredeln bereits heute deren Eigenschaften und ermöglichen neue Anwendungen unter extremen Bedingungen. Hydroborate sind unverzichtbare Reduktionsmittel in der chemischen Synthese und Borane erlauben über die Hydroborierungsreaktion den Zugang zu synthetisch wertvollen Organoborverbindungen. Bleichmittel wie Perborat als Komponenten von Waschmitteln helfen seit langem, Wäsche zu reinigen.

Elementarer *Kohlenstoff* in Form von Graphit dient als Anodenmaterial in modernen Lithium-Ionen-Batterien, die unsere Camcorder, Mobiltelefone und Notebooks mit elektrischer Energie versorgen. Diamanten werden nicht nur für Schmuckzwecke verwendet, sondern sind wegen ihrer Härte für Hochleistungsschneid- und -bohrwerkzeuge nahezu unersetzlich. Ruß wird in riesigem Umfang in der Reifen- und Druckindustrie eingesetzt, unter anderem auch in den Tonern der weit verbreiteten Laserdrucker. Carbonfasern sind im Flugzeugbau als ultraleichte und doch sehr feste Materialien geschätzt. Die Entdeckung der faszinierenden Fullerene hat für ein Fülle neuer organischer Verbindungen gesorgt, und die damit verwandten Kohlenstoff-Nanoröhren werden gegenwärtig für subtile elektronische Anwendungen intensiv erforscht (>5000 Publikationen allein in 2007!). Dem steht das Problem der globalen Erwärmung gegenüber, die auf die Absorption von infraroter Strahlung durch kleine Moleküle wie H_2O , CO_2 , N_2O und CH_4 in der Atmosphäre zurückzuführen ist, und die dazu führt, dass neue Technologien der Energieerzeugung und der unterirdischen CO_2 -Speicherung eingeführt werden müssen.

Silicium, zweithäufigstes Element in der Erdkruste und daher seit dem Altertum in Gestalt der natürlichen Silikate für Keramiken und Gläser genutzt, bildet heute in hochreiner Form die Basis für den Bau von miniaturisierten Transistoren und Schaltkreisen, ohne die die moderne Kommunikations- und Unterhaltungsindustrie nicht existieren würde. Silane, erstmals 1916 von Stock und Mitarbeitern gründlich studiert, sind zusammen mit den Chlorsilanen Vorstufen für die Herstellung des von der Mikroelektronik geforderten ultrareinen Siliciums. Mono- und polykristallines dotiertes Silicium dienen in Solarmodulen zur regenerativen und dezentralen Stromerzeugung. Silikone andererseits sind Materialien für eine unüberschaubare Zahl von Anwendungen nicht nur im Labor und in der chemischen Industrie, sondern auch im Maschinenbau, im Fahrzeugbau, im Hochbau und neuerdings sogar in der Küche in Gestalt von Backformen und allerlei anderen Utensilien, ganz abgesehen von den medizinischen Implantaten. Lichtleiter aus hochreinem Siliciumdioxid bringen uns zahlreiche Fernsehprogramme ins Haus, und moderne „high-tech“ und „high-chem“ Produkte wie Fasern aus Silicaten oder Siliciumcarbid haben neuartige Verbundwerkstoffe und Wärmedämmungsmaterialien ermöglicht. Und schließlich

nutzen wir ein spezielles Lithiumaluminiumsilicat als temperaturunempfindlichen Werkstoff CERAN für die Kochfelder moderner Küchenherde.

Stickstoff ist nicht nur als Inertgas im Labor und bei der Verpackung von Lebensmitteln täglich präsent, sondern in Form von Ammoniak und Salpetersäure in seiner Bedeutung kaum zu überschätzen. Die weltweite Produktion von Ammoniak steigt seit 1950 noch stärker als die Weltbevölkerung an. Hochenergietreibstoffe wie Hydrazin und seine Derivate helfen, Raumfahrzeuge zielgenau zu fernen Planeten und Kometen zu steuern. Andererseits belasten Stickoxide aus Verbrennungsanlagen und -motoren die irdische Atmosphäre. Chemiker und Ingenieure haben aber mittlerweile kluge Lösungen zur katalytischen Entfernung von NO_x aus Rauch- und Abgasen gefunden. Zu allgemeiner Überraschung selbst der Fachwelt wurde aber das kleine radikalische Molekül NO , bekannt als Zwischenprodukt der Salpetersäure-Herstellung, auch als ein Neurotransmitter im menschlichen Körper erkannt, wo es für die Regulierung von Blutdruck, Blutgerinnung und Immunsystem zuständig ist, eine Erkenntnis, die 1998 mit dem Nobelpreis für Medizin honoriert wurde und die kurz danach zur Entwicklung neuer Medikamente geführt hat.

Phosphor ist das Element, das im Körper von Säugetieren in Form von Adenosintriphosphat (ATP) für die Energieversorgung der Muskeln sorgt. Ungefähr 40 kg ATP verbraucht ein ruhender Mensch an einem Tag. Dieser Wert steigt bei schwerer Arbeit bis auf 0.5 kg pro Minute! Daher spielen P-haltige Dünge- und Futtermittel in der Agrarwirtschaft und Tierproduktion eine zentrale Rolle. Auch viele unserer Nahrungsmittel und Getränke enthalten Phosphate, unter anderem auch als Rohstoff für den Knochenaufbau. Grundlage der Energielieferung von ATP ist seine exotherme Hydrolyse zum Diphosphat ADP, bei der 61.1 kJ mol^{-1} freigesetzt werden. Eine analoge Reaktion spielt sich bei der industriellen Herstellung thermischer Phosphorsäure aus P_4O_{10} ab, die wiederum für die Herstellung derjenigen Phosphate gebraucht wird, die in großem Umfang als konservierende und Geschmack-verbessernde Lebensmittelzusätze verwendet werden. Daneben sind die zahllosen Stickstoff- und Phosphor-haltigen Wirkstoffe zu nennen, die der Landwirtschaft helfen, Schädlinge zu bekämpfen.

Arsen und seine Verbindungen werden allgemein als Giftstoffe angesehen und in der Tat wird diese Eigenschaft medizinisch und landwirtschaftlich genutzt. Beispielsweise ist Arsenik seit dem Jahr 2000 auch in Europa zur Therapie einer speziellen Variante der Leukämie zugelassen (Handelsname Trisenox), und gewisse Organoarsenverbindungen werden zur Behandlung der Schlafkrankheit sowie im Pflanzenschutz eingesetzt. Mit der Entdeckung der heilsamen Wirkung des Salvarsans (RAs)_n ($n = 3-5$) und des Neosalvarsans durch PAUL EHRLICH² und Mitarbeiter wurde im Jahre 1910 die Chemotherapie begründet. Heute wird Arsen aber auch als Legierungsbestandteil in Metallen und vor allem als Komponente der Halbleiter Galliumarsenid und Indiumarsenid hoch geschätzt.

Sauerstoff, häufigstes Element auf der Erdoberfläche und Lebenselixier für die Atmung von Pflanzen, Tieren und Menschen, wird in modernen Anwendungen vor allem in Form zahlreicher Peroxoverbindungen eingesetzt, allen voran H_2O_2 , das als umweltfreundliches Oxidationsmittel in enormen Mengen produziert wird. Andererseits bewegen uns Sauerstoffradikale, die im menschlichen Körper krebserregende und Alterungsprozesse in Gang setzen und die wir daher durch Verzehr von Antioxidantien in Gestalt von Vitaminen, Schokolade und Rotwein zu zügeln versuchen. Die moderne Stahlpro-

² Nobelpreis für Medizin des Jahres 1908.

duktion kann auf die oxidierende Wirkung von reinem Sauerstoff nicht verzichten, um Roheisen zu Stahl zu veredeln.

Von den übrigen Chalkogenen ist der *Schwefel* in Gestalt der Schwefelsäure das Arbeitspferd der chemischen Industrie, wird doch diese Chemikalie in größeren Mengen produziert als jede andere Verbindung. Dabei spielt das moderne Doppelkontakt-Verfahren eine entscheidende Rolle. Der benötigte Elementarschwefel wird zum größten Teil durch Entschwefelung von Erdgas und Rohöl hergestellt, wofür ebenfalls modernste Verfahren entwickelt wurden, um die Umwelt vor schwefelhaltigen Abgasen zu bewahren. Schwefelverbindungen dienen andererseits dazu, im Rahmen einer verfeinerten Technologie der Gummivulkanisation besonders langlebige Autoreifen herzustellen. Die schon länger bekannte Natrium-Schwefel-Batterie wird gegenwärtig als fortschrittlichstes Stromspeichersystem für den Megawattbereich entwickelt. Damit lassen sich die zeitlichen Differenzen zwischen Angebot und Nachfrage nach elektrischer Energie als Folge der zunehmenden Stromerzeugung aus Wetter- und Tageszeit-abhängigen Wind- und Solaranlagen ausgleichen, in Analogie zur Funktion eines Pumpspeicherwerkes. Und wenn wir in Bewunderung all dieses Fortschritts am Wochenende eine Flasche Wein genießen, werden wir daran erinnert, dass SO_2 und Sulfite seit dem Altertum als Konservierungsstoffe eingesetzt werden.

Selen ist zwar ein eher seltenes Element, aber für Säugetiere essentiell und wegen der allmählichen Verarmung der landwirtschaftlichen Böden ein wichtiger Bestandteil von Mineraldüngern. Mehr als 20 natürlich vorkommende und zum größten Teil essentielle Se-haltige Proteine wurden identifiziert. Daneben sind elementares Selen und bestimmte Metallselenide wie CuInSe_2 als Photohalbleiter geschätzt.

Das lange Zeit etwas exotische Halogen *Fluor*, erstmals 1886 von HENRI MOISSAN³ hergestellt, tritt uns heutzutage in Hochleistungswerkstoffen wie Teflon und Nafion, aber auch in zahlreichen pharmazeutischen Präparaten als lipophiler Substituent entgegen. Zahncremes enthalten ionische Fluoride, um der Karies entgegen zu wirken, Na_3AlF_6 ist der Elektrolyt bei der technischen Aluminium-Herstellung, UF_6 hilft, die Uranisotope ^{235}U und ^{238}U zu trennen, und SF_6 dämmt als Isoliergas in Doppelscheibenfenstern den Wärmeverlust aus Wohngebäuden. Besonderes Interesse haben aber die zahlreichen neuen Verbindungen erregt, die nur unter Verwendung von elementarem Fluor hergestellt werden können, allen voran die Edelgasverbindungen, deren Strukturen und Eigenschaften die Weiterentwicklung der chemischen Bindungstheorie entscheidend beeinflusst haben.

Chlor andererseits ist industriell das bei weitem wichtigste und daher völlig unverzichtbare Halogen, werden doch nahezu unendlich viele organische Verbindungen über chlorhaltige Zwischenprodukte synthetisiert. Wichtigstes Verfahren zur Chlorproduktion ist die Elektrolyse, bei der elektrische Energie in besonders effizienter Form, nämlich ohne größere Wärmeentwicklung in chemische Energie umgewandelt wird. Durch eine neue Entwicklung unter Einsatz einer Sauerstoff-Verzährelektrode konnte die Effizienz dieses Verfahrens in jüngster Zeit noch einmal um 30% gesteigert werden. In Form der FCKWs haben die beiden leichteren Halogene allerdings in der jüngeren Vergangenheit Furore gemacht, als ihre schädliche Auswirkung auf die stratosphärische Ozonschicht durch CRUTZEN, MOLINA und ROWLAND erkannt wurde.⁴ Aber menschlicher Entdecker-

³ Nobelpreis für Chemie des Jahres 1906.

⁴ Nobelpreis für Chemie des Jahres 1995.

und Erfindergeist hat nicht nur zum baldigen Herstellungsverbot dieser Substanzen geführt, sondern hat auch alternative Lösungsmittel und Treibmittel hervorgebracht, so dass langfristig mit einem Verschwinden der FCKWs aus der Stratosphäre und mit einer Stabilisierung der Ozonkonzentration gerechnet werden kann.

Die *Edelgase* schließlich werden seit langem in Entladungslampen als Leuchtstoffe für Reklamezwecke verwendet, weiterhin als inerte Schutzgase im Labor und in der Technik, und Helium darüber hinaus als Kühlgas in Kernreaktoren und zum Auftrieb von Luftschiffen. Aber heute sind auch Hunderte von faszinierenden Edelgasverbindungen bekannt, und immer werden noch neue erfunden, wie etwa die ungewöhnlichen Kationen $[\text{Xe}_2]^+$, $[\text{Xe}_4]^+$ und $[\text{AuXe}_4]^{2+}$, die erst in den letzten Jahren in Form von Salzen isoliert wurden. Damit ist bewiesen, dass zumindest das Xenon weniger „edel“ ist als früher angenommen wurde, eine Erkenntnis, die längst auch für die Edelmetalle gilt, deren „Verbindungs-Zoo“ ebenfalls wächst und wächst.

Die oben skizzierten Entwicklungen und Produkte werden zusammen mit vielen anderen Beispielen im stofflichen Teil II dieses Lehrbuches ausführlich beschrieben, beginnend mit dem Wasserstoff und gefolgt von den übrigen Nichtmetallen in der Reihenfolge entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem. Die Ausbildung an Hochschulen und Fachhochschulen kann jedoch nicht nur auf praktische Anwendungen gerichtet sein. Vielmehr wird von Chemikern erwartet, den Dingen mit wissenschaftlichen Methoden auf den Grund zu gehen und Struktur, Eigenschaften und Reaktivität von Molekülen auf der Basis gegenwärtiger Theorien zu verstehen. Nur aus diesem Verständnis heraus ist es möglich, chemische Prozesse oder funktionelle Eigenschaften von Stoffen zu verbessern und für bestimmte Verfahren maßgeschneiderte neue Verbindungen herzustellen. Es sind diese kontinuierlichen Optimierungsprozesse, die heute in der Wirtschaft eine so große Rolle spielen, und zwar auch bei der Herstellung schon länger bekannter Stoffe. Ein tiefgreifendes Verständnis auf molekularer Grundlage zu gewinnen, heißt, sich mit den theoretischen Konzepten der Chemie zu beschäftigen. Die notwendigen Grundlagen dafür werden, soweit sie für das Verständnis der Nichtmetallchemie erforderlich sind, im Teil I dargelegt. Dabei ist es nicht immer nötig, auf quantenchemische Rechnungen von hohem Niveau zurückzugreifen. In der Chemie gibt es eine ganze Reihe empirisch gewonnener Konzepte, die den Charakter von Modellvorstellungen haben und die die enorme Fülle des Stoffes zu ordnen gestatten. Solche Modelle sind nicht unbedingt „wahr“ oder „richtig“, sondern einfach nur nützlich. Man muss sich jedoch der Grenzen der Modelle bewusst bleiben und darf von ihnen keine Erklärung der Natur erwarten. Da in der Chemie die meisten neuen Erkenntnisse immer noch durch Experimente gewonnen werden, ist das empirische Arbeiten und das Ordnen der Ergebnisse mittels Arbeitshypothesen und Modellen für den erfahrenen Chemiker ein vertrauter Vorgang, für den Neuling, der auf der Suche nach der Wahrheit ist, aber vielleicht etwas verwirrend. In diesem Sinne werden im theoretischen Teil I zunächst die modernen Vorstellungen und Erkenntnisse zur Theorie der chemischen Bindung (Kap. 2) und der VAN DER WAALS-Wechselwirkung (Kap. 3) sowie zum Thema „Eigenschaften kovalenter Bindungen in Molekülen“ (Kap. 4) dargelegt. Dadurch soll der Leser in die Lage versetzt werden, die verschiedenen Strukturen und Reaktionen von Nichtmetallverbindungen im folgenden stofflichen Teil II besser zu verstehen und einzuordnen.

Lehrbücher beschäftigen sich hauptsächlich mit den bekannten Tatsachen und Theorien. Was noch nicht bekannt ist und noch der Erforschung harrt, nimmt naturgemäß weniger Raum ein, da man dabei das Reich der Spekulation betritt. Es ist aber eine bekannte

Erfahrung, dass sich hinter jeder Antwort auf eine wissenschaftliche Frage neue Fragen auftun. In der Chemie ist bereits die große Zahl chemischer Elemente und die unübersehbare große Zahl von Kombinationen dieser Elemente eine Garantie dafür, dass den Chemikern die Forschungsthemen nicht ausgehen werden. Beispielsweise wurden früher im Gebiet anorganischer Ringverbindungen zunächst homocyclische Ringe, dann Pseudoheterocyclen mit einer alternierenden Anordnung zweier Elemente im Ring studiert. Heutzutage werden anorganische Moleküle mit drei, vier und fünf verschiedenen Elementen in einem Ring hergestellt, wobei auch noch Metalle mit Nichtmetallen kombiniert werden. Logischerweise ergeben sich beim Übergang vom Einstoffsystem über das Zweistoffsystem zu Multikomponentensystem gewaltige Möglichkeiten der Kombination und der Mischungsverhältnisse. Man kann daher sagen, dass der größte Teil der denkbaren chemischen Substanzen noch unentdeckt bzw. noch nicht synthetisiert worden ist, obwohl bereits $2 \cdot 10^7$ Verbindungen charakterisiert wurden.

Dies soll an einem weiteren Beispiel erläutert werden: An der Nahtstelle zwischen organischer und anorganischer Molekülchemie ergeben sich ebenfalls zahlreiche Möglichkeiten, neue Verbindungen zu konstruieren, indem man beispielsweise einzelne oder mehrere C-Atome in einem organischen Molekül durch das analoge Silicium ersetzt. Man überzeugt sich leicht, dass etwa der systematische Austausch von ein bis sechs C-Atomen im Toluolmolekül MeC_6H_5 verschiedene Siladerivate ergibt, deren Anzahl im oberen zweistelligen Bereich liegt! Bei einem größeren Molekül wie Cholesterin kommt man auf diese Weise leicht zu astronomischen Zahlen. Die entsprechenden Silapharmaka, das sind einfach Si-substituierte Derivate bekannter pharmazeutischer Präparate, stellen übrigens ein hochaktuelles Forschungsgebiet dar. Allgemein hat die elementorganische Chemie in den vergangenen Jahrzehnten eine enorme Fülle neuer und interessanter Verbindungen hervorgebracht und damit zu einer explosionsartigen Vermehrung des Wissens geführt, was zum Beispiel am ständig steigenden Umfang der relevanten Fachzeitschriften erkennbar ist.

Der begrenzte Umfang eines Lehrbuches reicht nicht aus, um alle interessanten und aktuellen Informationen zu präsentieren. Daher beschränkt sich der stoffliche Teil II dieses Buches im Wesentlichen auf die Grundlagen, die mehr oder weniger jeder Chemiker wissen sollte, angereichert durch interessante neuere Erkenntnisse aus der aktuellen Forschung. Die zitierte Literatur erlaubt dann eine Vertiefung und Erweiterung der Kenntnisse.

2 Die chemische Bindung

Die theoretische Beschreibung und Charakterisierung von chemischen Bindungen zwischen den Atomen in Molekülen und Kristallen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Chemie. Insbesondere, wenn auch noch eine möglichst anschauliche Deutung der experimentellen Beobachtungen oder der rechnerischen Ergebnisse erwartet wird, sind Vereinfachungen und Modellierungen nicht zu vermeiden. Es ist daher in der Chemie üblich, das Phänomen der Bindung auf verschiedenen Ebenen von Genauigkeit zu behandeln, je nachdem, welche Fragen man beantworten möchte. In diesem Sinne arbeitet man einerseits mit Modellvorstellungen und Idealisierungen, wendet aber andererseits die quantenchemische Theorie an, um möglichst exakte Lösungen für Einzelprobleme zu erhalten.

Eine Theorie ist dann gut, wenn sie eine große Zahl von Beobachtungen auf der Grundlage eines Modells beschreibt, das nur einige wenige Parameter benötigt, und vor allem, wenn sie Voraussagen über die Ergebnisse künftiger Beobachtungen zu machen gestattet. Dennoch sollte man sich immer bewusst sein, dass eine Theorie immer nur in unserer Vorstellung existiert und keine eigene Wirklichkeit besitzt, was dann auch für die Elemente dieser Theorie gilt (z.B. für Orbitale). Da jede Theorie eine Arbeitshypothese darstellt, die nicht bewiesen werden kann, muss immer damit gerechnet werden, dass sie in der Zukunft durch eine bessere Theorie abgelöst wird. Es ist allgemein bekannt, dass BOHR's Atomhypothese aus dem Jahre 1913, obwohl zu jener Zeit sehr nützlich und mit dem Nobelpreis gewürdigt, wenige Jahre später durch die wellenmechanische Beschreibung der Atome abgelöst wurde, die sich als überlegen herausstellte und die folglich ebenfalls zur Verleihung von Nobelpreisen geführt hat.¹

Von einer Theorie der chemischen Bindung wird man mindestens verlangen müssen, dass sie Antworten auf folgende grundlegende Fragen geben kann:

Warum bilden sich aus Atomen Moleküle?

Warum verbinden sich Atome in bestimmten Verhältnissen und oft in mehreren Verhältnissen miteinander (z.B. NO, NO₂)?

Warum besitzen Moleküle und Kristalle bestimmte Strukturen?

Warum reagieren Moleküle in einer ganz bestimmten Weise miteinander?

Zur Beantwortung dieser und damit zusammenhängender Fragen ist es zweckmäßig, die *Bindungsverhältnisse in Nichtmetallverbindungen* von bestimmten Grenztypen her zu betrachten. Diese idealisierten Grenztypen sind:

- (a) die Ionenbindung
- (b) die kovalente Bindung einschließlich der koordinativen (dativen) Bindung
- (c) die VAN DER WAALS-Wechselwirkung.

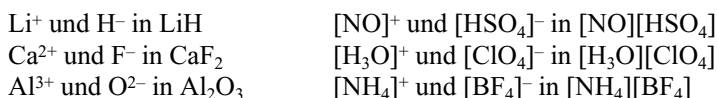
¹ Nobelpreise für Physik wurden verliehen an: NIELS BOHR (1922), LOUIS V. DE BROGLIE (1929), WERNER HEISENBERG (1932), ERWIN SCHRÖDINGER (1933), WOLFGANG PAULI (1945) und MAX BORN (1945). Nobelpreise für quantenchemische Rechnungen gingen an WALTER KOHN (1998) und JOHN POPL (1998).

Es muss aber schon hier darauf hingewiesen werden, dass die Bindungen in den meisten Substanzen nur durch mehrere dieser idealisierten Bindungstypen oder durch Übergänge zwischen diesen gedeutet werden können. Im Folgenden wird zunächst die theoretisch recht einfach zu beschreibende Ionenbindung in Kristallen behandelt. Dann werden Modellvorstellungen zur Geometrie von isolierten Molekülen vorgestellt. Es schließt sich die Theorie der kovalenten Bindung auf der Grundlage der MO-Theorie an. Im Kapitel 3 wird dann die VAN DER WAALS-Wechselwirkung zwischen Molekülen erklärt, und im darauf folgenden Kapitel 4 werden messbare Eigenschaften kovalenter Bindungen behandelt, die helfen können, die oben gestellten und ähnliche Fragen zu beantworten.

2.1 Die Ionenbindung

2.1.1 Einführung

Eine große Zahl von Verbindungen kristallisiert in Strukturen, die aus einer periodisch regelmäßigen dreidimensionalen Anordnung von Kationen und Anionen bestehen (*Ionen-gitter*). Kationen und Anionen können atomar oder molekular, d.h. zusammengesetzt sein, wie folgende Beispiele zeigen:

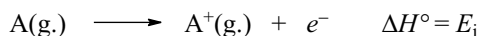


Das stöchiometrische Verhältnis von Anionen und Kationen ergibt sich aus der Bedingung der elektrischen Neutralität des Kristalls. Der Strukturtyp, d.h. die Geometrie und Symmetrie des Gitters, wird im Wesentlichen durch die relative Größe der Ionen und durch das Verhältnis ihrer Ionenladungen bestimmt.

Atomare Ionen entstehen aus neutralen Atomen durch Ionisierung oder Elektronenaufnahme. Die damit verbundenen Enthalpieänderungen nennt man Ionisierungsenergie E_i bzw. Elektronenaffinität E_{ca} .

2.1.2 Die Ionisierungsenergie E_i

Die Ionisierung eines neutralen gasförmigen Atoms entsprechend der Gleichung



erfordert eine Enthalpie ΔH° , die man aus historischen Gründen als Ionisierungsenergie E_i bezeichnet.² Diese Größe ist immer positiv, d. h. die Enthalpie muss dem System

² In der Literatur werden für die Ionisierungsenergie oft die Symbole I und IE verwendet. Statt Ionisierungsenergie wird auch der Begriff Ionisierungspotential (IP) benutzt. In allen Fällen handelt es sich um eine Enthalpie; die besten Zahlenwerte findet man im Internet bei <http://webbook.nist.gov/> (Website des US-amerikanischen National Institute of Science and Technology).

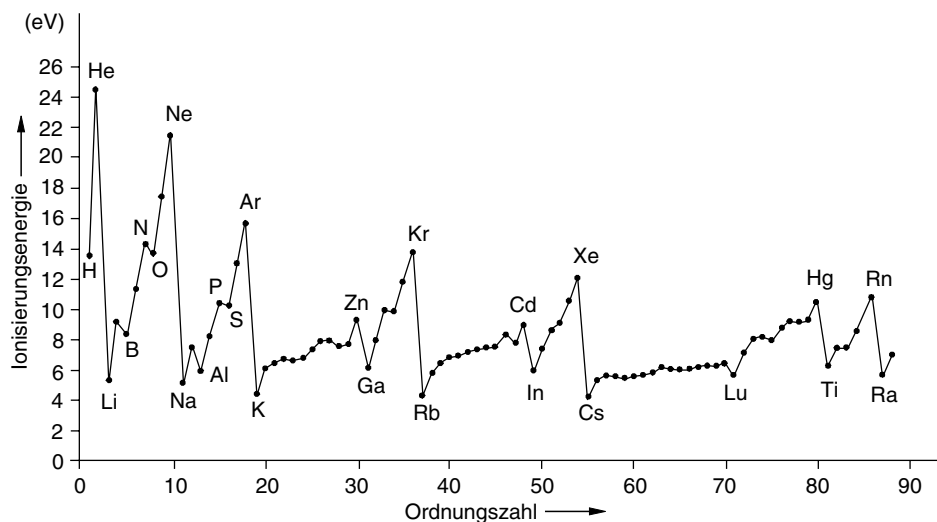


Abb. 2.1 Die erste Ionisierungsenergie der Elemente als Funktion der Ordnungszahl (in eV).

zugeführt werden. Bei dieser Definition wird stillschweigend unterstellt, dass das am lockersten gebundene Elektron (aus dem obersten besetzten Atomorbital) abgetrennt wird. Der Wert von E_i ist stark von der Stellung des Atoms A im Periodensystem abhängig. Besonders leicht ionisierbar sind Metallatome und besonders schwer ionisierbar sind Edelgasatome. Die Ionisierungsenergien der gasförmigen Atome liegen zwischen 4 und 25 eV, das sind etwa 400 bis 2400 kJ mol⁻¹ (1 eV = 96.49 kJ mol⁻¹). In Abbildung 2.1 ist die (erste) Ionisierungsenergie der Elemente als Funktion der Ordnungszahl dargestellt.

Die auffallend hohe Stabilität bzw. schwierige Ionisation der Edelgasatome und edelgasähnlichen Ionen ist von großer Bedeutung. Sie ist zurückzuführen auf die bei dieser Konfiguration besonders hohe effektive Kernladung Z_{eff} , der die Valenzelektronen ausgesetzt sind. Nach den Regeln von SLATER³ erhält man für die Elemente der ersten Achterperiode folgende Z_{eff} -Werte:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z_{eff} :	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85
E_i (eV):	5.4	9.3	8.3	11.3	14.5	13.6	17.4	21.6

Zwischen der Ionisierungsenergie und der Energie des Orbitals, aus dem das abgespaltene Elektron stammt, besteht ein direkter Zusammenhang. Oft werden diese beiden Energien gleichgesetzt (Koopmans' Theorem), was nicht ganz korrekt ist. Beispielsweise beträgt E_i des C-Atoms 11.3 eV, während die Energie des 2p-Orbitals von Kohlenstoff zu 10.7 eV berechnet wurde. Dass beide Größen nicht gleich groß sind, liegt daran, dass sich bei der Abspaltung eines Elektrons die übrigen Elektronen umordnen, da jetzt die inter-

³ Siehe die 2. Auflage dieses Lehrbuches, de Gruyter, Berlin, 1998, S. 38.

elektronische Abstoßung kleiner und die effektive Kernladung damit größer geworden ist. Je kleiner das Atom ist, um so stärker fällt dieser Einfluss ins Gewicht.

In Abbildung 2.1 fällt die relativ kleine Ionisierungsenergie von O (13.6 eV) auf, die kleiner ist als die des vorhergehenden Elementes N (14.5 eV). Das liegt daran, dass im entstehenden Ion O^+ wie im N-Atom das $2p$ -Niveau mit drei Elektronen gleichen Spins halbbesetzt ist, was zu einer maximalen *Austauschwechselwirkung* führt. Ein solcher Zustand ist besonders günstig, weil jedes Elektron ein Orbital für sich hat und weil sich Elektronen gleichen Spins wegen des PAULI-Verbots gegenseitig ausweichen, also nicht das gleiche Raumsegment besetzen dürfen. Aus beiden Gründen wird unter diesen Umständen die COULOMB-Abstoßung minimiert. Wenn aber nun wie beim O-Atom ein weiteres p -Elektron eingebaut wird, muss es in ein schon halbbesetztes Orbital eintreten. Dort trifft es auf das schon im gleichen Raumsegment vorhandene Elektron, was zu Abstoßung führt. Daher ist ein solches Elektron weniger fest gebunden und die Ionisierungsenergie ist entsprechend niedriger.⁴

Dass die Ionisierungsenergie des Boratoms kleiner ist als die des Berylliums, liegt daran, dass das Elektron beim Bor aus dem $2p$ - und beim Be aus dem tiefer liegenden $2s$ -Niveau abgespalten wird.

Die zweite Ionisierungsenergie $E_i(2)$ eines Atoms entsprechend der Gleichung



ist immer wesentlich größer als $E_i(1)$, da jetzt ein Elektron von einem positiv geladenen Atomrumpf entfernt werden muss. Beispielsweise beträgt $E_i(2)$ für das C-Atom 24.4 eV, obwohl das abgespaltene Elektron aus dem gleichen $2p$ -Niveau stammt, wie das erste Elektron. Das bedeutet, dass sich die Orbitalenergien im Ion C^+ erheblich von denen im C-Atom unterscheiden, was ebenfalls mit der veränderten effektiven Kernladung erklärt werden kann.⁵ $E_i(2)$ ändert sich ähnlich wie $E_i(1)$ periodisch mit der Ordnungszahl, wobei die Maxima der Kurve jetzt bei den entsprechenden edelgasähnlichen Ionen liegen (z. B. Na^+ , K^+ , usw.). Der in Abbildung 2.1 dargestellte Kurvenverlauf erscheint also bei diesen Werten um eine Ordnungszahl nach rechts verschoben. Entsprechendes gilt für die dritte Ionisierungsenergie.

2.1.3 Die Elektronenaffinität E_{ea}

Zahlreiche Nichtmetallatome können in der Gasphase in exothermer Reaktion ein Elektron aufnehmen:



Die Elektronenaffinität E_{ea} ist in diesem Falle definitionsgemäß positiv, obwohl es sich um eine vom System abgegebene Enthalpie handelt, die eigentlich ein negatives Vorzeichen tragen müsste.⁶ Die Werte von E_{ea} liegen zwischen 0 und 3.6 eV entsprechend 0 bis 350 kJ mol⁻¹ (Abb. 2.2). Ist E_{ea} gleich Null oder negativ, bildet das Atom in der Gasphase

⁴ A. B. Blake, *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 393.

⁵ Die Eigenwerte ϵ_j der Einelektronen-SCHRÖDINGER-Gleichung werden *Orbitalenergien* genannt.

⁶ In der Literatur werden für E_{ea} auch die Abkürzungen A und EA verwendet; die besten Zahlenwerte findet man im Internet bei <http://webbook.nist.gov/>.

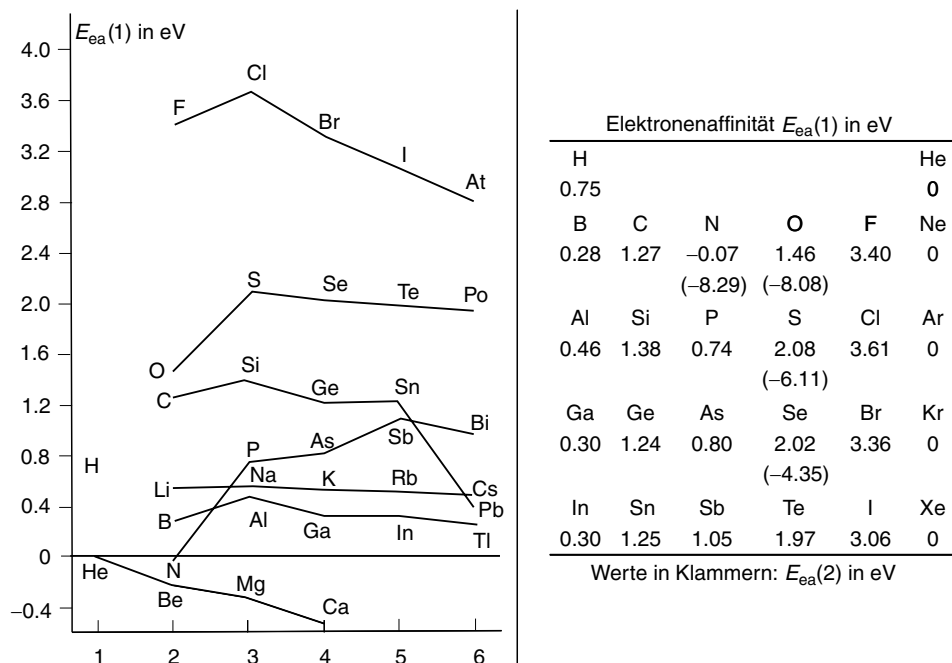


Abb. 2.2 Die Elektronenaffinitäten der einzelnen Hauptgruppen in Abhängigkeit von der Periode.

kein stabiles Anion. Dies gilt z.B. für die Edelgasatome, für Stickstoff sowie für die Elemente der 2. Gruppe des Periodensystems. In Abbildung 2.2 ist gezeigt, dass sich die Elektronenaffinitäten im Periodensystem nicht so systematisch ändern wie die Ionisierungsenergien.

Die Elektronenaffinität ist identisch der Ionisierungsenergie des betreffenden Anions:



Beispielsweise beträgt E_{ea} des C-Atoms 1.27 eV, d.h. die Ionisierungsenergie des Anions C^- ist mit 1.27 eV sehr viel kleiner als die des neutralen C-Atoms mit 11.3 eV. Die Anlagerung eines zweiten oder gar dritten Elektrons an ein Anion ist in jedem Falle stark endotherm, d.h. $E_{ea}(2)$ und $E_{ea}(3)$ sind immer negativ. Dies bedeutet, dass zwei- und mehrfach negativ geladene atomare Ionen nicht in freier Form existieren können.

Auch aus den Werten der Elektronenaffinitäten geht hervor, dass edelgasähnliche Monoanionen besonders stabil sind. Daher weisen die Halogenatome die bei weitem größten Werte von E_{ea} auf.

Hier muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass kleine *mehrfach* geladene Anionen wie O^{2-} und S^{2-} aber auch $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$ und $[\text{PO}_4]^{3-}$ als isolierte gasförmige Ionen *nicht* existieren, weil sie sofort durch Abspaltung von ein bzw. zwei Elektronen in die stabileren Monoanionen übergehen würden.⁷ Daher können an solchen Ionen auch keine experimentellen Bestimmungen vorgenommen werden. Die entsprechenden Werte

⁷ R. Janoschek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 101. A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2298.

von $E_{\text{ca}}(2)$ sind daher mit Hilfe thermodynamischer Kreisprozesse errechnet worden (vgl. Lehrbücher allgemeine/physikalische Chemie). In kondensierten Phasen sind alle Anionen von Kationen oder polaren Lösungsmittelmolekülen umgeben, die stabilisierend wirken; man sagt auch, die Anionen sind *gitterstabilisiert*. Die wirkliche Ladung von Ionen in Lösungen und in Festkörpern ist nur in wenigen Fällen bekannt;⁸ sie hängt auch davon ab, welchen Volumenanteil man den einzelnen Ionen zuweist.

2.1.4 Ionengitter und Ionenradien

Der Aufbau eines Ionengitters sei am Beispiel der Steinsalzstruktur erläutert.⁹ Durch die Beugung von Röntgenstrahlen am dreidimensionalen Gitter eines Kristalls (*Einkristallstrukturanalyse*) kann man die Lage der Ionen genau lokalisieren und die Kernabstände bestimmen. Im Falle von NaCl wurde dabei eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle gefunden. Die Elementarzelle ist die kleinste, für einen Einkristall repräsentative Einheit. Sie enthält alle Symmetrieelemente des Kristalls, der aus ihr durch periodische Reproduktion (Translation) aufgebaut werden kann. Die Ionenlagen der NaCl-Struktur sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

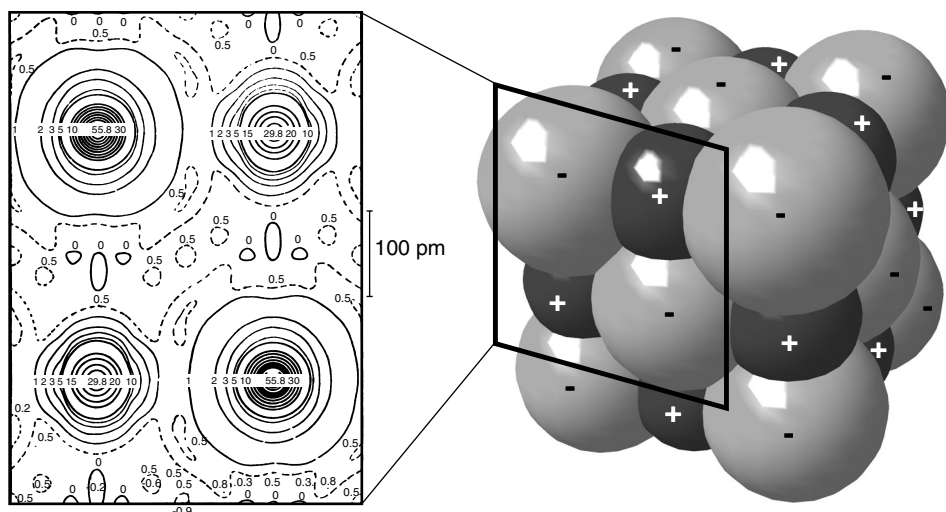


Abb. 2.3 Die Anordnung der Ionen in der NaCl-Struktur (rechts); links ist die experimentell ermittelte Elektronendichteverteilung auf der (110)-Fläche des NaCl-Kristalls gezeigt. Die größeren Chlorid-Ionen haben Maxima bei 55,8, die kleineren Natrium-Ionen bei 29,8 $e^- \text{\AA}^{-3}$ ($1 \text{\AA} = 100 \text{ pm}$).

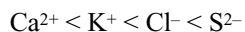
⁸ Vgl. zum Beispiel S. Sasaki et al., *Acta Cryst. A* **1980**, 36, 904.

⁹ In dieser Struktur kristallisieren alle Alkalimetallhalogenide mit Ausnahme von CsX (X = Cl bis I). Letztere Salze kristallisieren in der kubisch-raumzentrierten CsCl-Struktur mit der Koordinationszahl 8 für alle Ionen (jedes Ion befindet sich im Zentrum eines Würfels aus Gegenionen).

Da die Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome gebeugt werden, lässt sich aus einer hochauflösenden Bestimmung der Reflexintensitäten des Beugungsbildes eines Einkristalles außer den Ionenlagen auch noch die gesamte Elektronendichte-Verteilung berechnen. Für NaCl ist das Ergebnis in Abbildung 2.3 in Form eines Konturdiagramms dargestellt, und zwar für den in der Abbildung rechts gezeigten Ausschnitt aus der (110)-Fläche des Kristalls. Aus diesem Diagramm kann man Folgendes entnehmen: Die Elektronendichte ist an den Atomkernen am größten und nimmt nach außen hin zunächst sehr rasch, dann langsamer ab. Auf der Verbindungslinie von Kation und Anion gibt es einen Punkt geringster Elektronendichte mit weniger als $0.2 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ($1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$). Die Ladungsdichte an dieser Stelle ist also nahezu Null. Daher kann man diesen Punkt als Begrenzungspunkt für die beiden sich „berührenden“ Ionen entgegengesetzter Ladung betrachten. Der *Ionenradius* ist dann durch die Entfernung des Atomkerns von der Stelle minimaler Elektronendichte auf der Verbindungslinie Anion-Kation definiert. Integriert man die Elektronendichte in den durch diese Definition der Ionenradien abgegrenzten kugelförmigen Ionenvolumina, erhält man im Falle von NaCl 10.05 Elektronen für das Na^+ -Kation und 17.70 für das Cl^- -Anion. Zu erwarten sind 10 bzw. 18 Elektronen. Die fehlenden 0.25 Elektronen sind in den bei der Integration nicht mit berücksichtigten Zwischenräumen der Kugelpackung zu suchen (Abb. 2.3). Das Ergebnis der Integration kann als Beweis dafür betrachtet werden, dass der Kristall aus Ionen und nicht aus Atomen besteht. Für die weitere Betrachtung nimmt man vereinfachend an, dass die Ionen kugelförmig und nicht komprimierbar (starr) sind und dass sie daher einen charakteristischen Durchmesser besitzen. Die aus den Elektronendichtekarten abgeleiteten Ionenradien (*Kristallradien*) sind jedoch nicht für jedes Ion konstant, sondern etwas von der jeweiligen Struktur und vor allem von der Koordinationszahl abhängig.¹⁰ Die folgenden Beispiele illustrieren die Abhängigkeit des Ionenradius von der Hauptquantenzahl der Valenzelektronen und von der Ionenladung bei gleicher Koordinationszahl 6 (Werte in pm):

[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Li^+ : 90	Na^+ : 116	K^+ : 152	Rb^+ : 166	Cs^+ : 181
	F^- : 119	Cl^- : 167	Br^- : 182	I^- : 206
	O^{2-} : 126	S^{2-} : 170	Se^{2-} : 184	Te^{2-} : 207

Allgemein beobachtet man, dass die Radien mit steigender Hauptquantenzahl der Valenzelektronen größer werden und dass sie mit zunehmender positiver Ionenladung kleiner, mit zunehmender negativer Ladung entsprechend größer werden. Ursache dafür ist die entsprechende Änderung der effektiven Kernladungszahl und der interelektronischen Abstoßungskräfte. In einer Reihe von isoelektronischen Ionen steigen daher die Radien von den Kationen zu den Anionen an, z.B.:



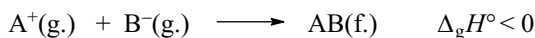
Die Vorstellung von einer reinen Ionenbindung ist eine idealisierende Vereinfachung. Am ehesten wird diesem Ideal ein Kristall entsprechen, bei dem zwei Elemente möglichst unterschiedlicher Elektronegativität eine Ionenbindung eingehen. Da die Alkalimetalle die geringsten und Fluor und Sauerstoff die höchsten Elektronegativitätswerte aufweisen

¹⁰ I. D. Brown, *Encycl. Inorg. Chem.* **2005**, 1, 446.

(Kap. 4.6.2), kann man also die Fluoride und Oxide dieser Metalle als am besten geeignete Beispiele für diesen Bindungstyp ansehen.

2.1.5 Gitterenergie und Gitterenthalpie

Entscheidend für das Verständnis der Stabilität und der Eigenschaften von Ionenverbindungen ist die Gitterenergie bzw. die Gitterenthalpie, für die die Symbole U_0 bzw. $\Delta_g H^\circ$ gebräuchlich sind. Die Gitterenthalpie ist definiert als die Enthalpie, die bei der Vereinigung äquivalenter Mengen gasförmiger Kationen und Anionen aus unendlich großer Entfernung zu einem Einkristall von 1 mol frei wird:



$\Delta_g H^\circ$ ist als vom System abgegebene Enthalpie stets negativ, wird aber meistens ohne Vorzeichen verwendet. Wenn man also beispielsweise von einer großen Gitterenthalpie spricht, so meint man einen hohen Absolutwert von $\Delta_g H^\circ$, d.h. einen sehr stark negativen Wert. Die Gitterenergie erhält man, wenn man die Volumenänderung berücksichtigt:

$$\Delta_g H^\circ = \Delta_g U^\circ + p\Delta V \quad (2.1)$$

In der Literatur ist es üblich, sowohl für die Gitterenergie als auch für die Gitterenthalpie bei 0 K das Symbol U_0 zu verwenden (beim absoluten Nullpunkt sind beide Größen identisch). Da sich die Zahlenwerte der beiden Größen bei einfachen Ionenkristallen aber auch bei 25°C kaum unterscheiden (siehe unten), kann man selbst bei dieser Temperatur so verfahren. Wir werden hier aber für die Gitterenthalpie $\Delta_g H^\circ$ schreiben. Die Gitterenergie U_0 selbst setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, die für drei Metallhalogenide in Tabelle 2.1 zusammengestellt sind.

Tab. 2.1 Komponenten der Gitterenthalpie einiger Metallhalogenide (in kJ mol⁻¹). Aufgrund der gewählten Näherungen stimmen diese Gitterenthalpien nur qualitativ mit den in Tabelle 2.2 enthaltenen aktuellen Werten überein. NaCl und AgCl kristallisieren in der NaCl-Struktur und CsI in der CsCl-Struktur.

Verbindung:	NaCl	AgCl	CsI
COULOMB-Wechselwirkung:	-862	-875	-619
Abstoßung nach BORN:	+100	+146	+63
VAN DER WAALS-Anziehung:	-13	-121	-46
Nullpunktsenergie:	+8	+4	+29
Summe:	-767	-846	-573

Den größten Beitrag leistet die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen, d.h. die *Anziehung* entgegengesetzt geladener Ionen und die *Abstoßung* der gleichnamig geladenen Ionen (COULOMB-Wechselwirkung). Daneben ist aber auch noch die VAN DER WAALS-Anziehung der Ionen zu berücksichtigen, die unabhängig von der Ladung zwischen allen Atomen wirksam ist und die im Kapitel 3 behandelt wird. Man beachte, dass diese Komponente auch kovalente Bindungsbeiträge enthält. Daher ist ihr absoluter Betrag umgekehrt proportional zur PAULING-Elektro negativitätsdifferenz $\Delta\chi_p$ der beteiligten Atome

($\Delta\chi_p = 2.3 \text{ (NaCl)} > 1.9 \text{ (CsI)} > 1.3 \text{ (AgCl)}$); die VAN DER WAALS-Anziehung beträgt in kJ mol^{-1} : $-13 \text{ (NaCl)} < -46 \text{ (CsI)} < -121 \text{ (AgCl)}$.

Im Gleichgewichtszustand werden die Anziehungskräfte durch *Abstoßungskräfte* kompensiert, die auf eine gegenseitige Durchdringung der Elektronenhüllen benachbarter Ionen und auf die Abstoßung der Atomkerne zurückzuführen sind. Da die Ionen wie alle Atome keine feste Begrenzung besitzen, tritt beim Aufbau eines Kristalls, wenn sich, wie im Falle des NaCl, Kationen und Anionen bis auf einen Kernabstand von 281.4 pm nähern, eine gewisse Durchdringung und Abstoßung der äußeren Elektronenhüllen auf, die zu einer Kontraktion der Ionen führt. Dadurch wird die Gitterenergie also etwas kleiner. Der Beitrag dieser BORN-Abstoßung ist in der dritten Zeile der Tabelle 2.1 aufgeführt. Als vierte Komponente der Gitterenergie ist die *Nullpunktsenergie* zu berücksichtigen. Darunter versteht man die Schwingungsenergie der Ionen, die der Kristall selbst bei 0 K aufweist und die daher bei der Bildung des Kristalls aus gasförmigen Ionen nicht freigesetzt wird. Diese Schwingungsenergie kann man aus der Energie der Gitterschwingungen berechnen, die man ihrerseits dem Infrarot- oder Ramanspektrum entnimmt. Die Nullpunktsenergie vermindert die Gitterenergie nur sehr wenig.

2.1.6 Bestimmung von Gitterenergie und Gitterenthalpie

Gitterenergien und -enthalpien können nicht direkt gemessen, sondern nur indirekt bestimmt werden. Theoretisch exakt lässt sich die *Gitterenthalpie* über einen BORN-HABER-Kreisprozess erhalten, sofern einige thermodynamische Daten des Systems bekannt sind. Nach dem Satz von HESS ist die Enthalpiedifferenz zwischen zwei Zuständen unabhängig vom Weg, auf dem man vom Anfangszustand zum Endzustand gelangt. Um die Gitterenthalpie z. B. von NaCl gewissermaßen experimentell zu ermitteln, kann man daher nach dem in Abbildung 2.4 gezeigten Schema einen Kreisprozess durchführen (MAX BORN und FRITZ HABER, 1919).

Die einzelnen Enthalpiebeträge des Kreisprozesses sind:

$\Delta_g H^\circ$	Gitterenthalpie Na^+Cl^- (-790 kJ mol^{-1}).
$\Delta_f H^\circ$	Standard-Bildungsenthalpie von kristallinem NaCl (-411 kJ mol^{-1}).
$\Delta_s H^\circ$	Standard-Sublimationsenthalpie von Natriummetall ($+107 \text{ kJ mol}^{-1}$) bzw. molekularem NaCl ($+196 \text{ kJ mol}^{-1}$). ¹¹
$\Delta_r H^\circ$	Standard-Reaktionsenthalpie der Bildung des gasförmigen NaCl-Moleküls (-556 kJ mol^{-1}).
E_i	erste Ionisierungsenergie des Na-Atoms ($+496 \text{ kJ mol}^{-1}$).
D°	Dissoziationsenthalpie des Cl_2 -Moleküls ($+242 \text{ kJ mol}^{-1}$).
E_{ea}	Elektronenaffinität des Cl-Atoms (-349 kJ mol^{-1}).

Aus Abbildung 2.4 ist ersichtlich, dass die konkurrierende Bildung von molekular aufgebauten NaCl nur um etwa 34 kJ mol^{-1} ungünstiger ist, als die tatsächlich erfolgende Salz-bildung. Dies ist auf die Polarisierung der Bindung im zweiatomigen NaCl-Molekül zu-

¹¹ Für molekulares NaCl wurde $\Delta_s H^\circ$ zu 196 kJ mol^{-1} abgeschätzt.

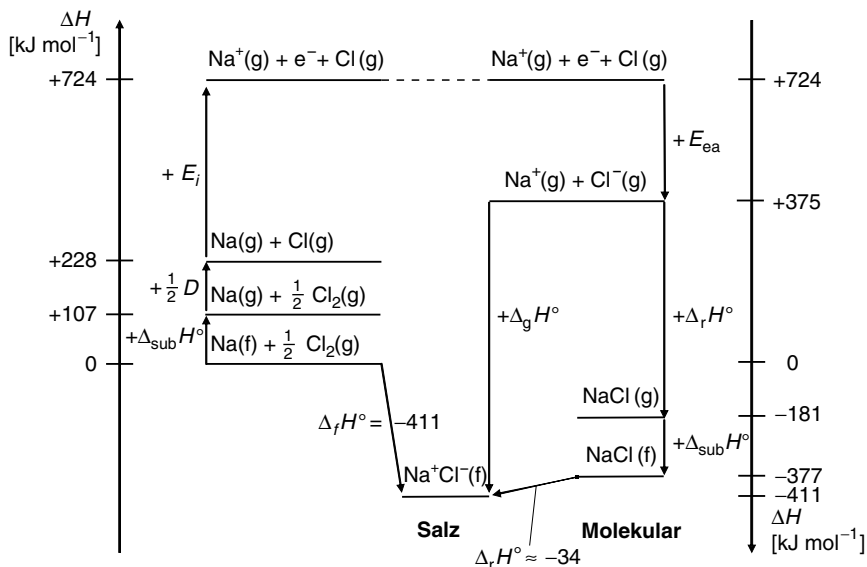


Abb. 2.4 BORN-HABER-Kreisprozess zur Ermittlung der *Gitterenthalpie* eines Salzes am Beispiel von Na^+Cl^- und konkurrierende Bildung von molekular aufgebautem NaCl .

rückzuführen, die im Abschnitt 2.1.8 beschrieben wird. Dieses einfache Beispiel soll zeigen, dass es auch für klassische Nichtmetallverbindungen, wie die Phosphorhalogenide PX_5 , nicht von vornherein klar ist, ob sie eine Molekülstruktur wie PX_5 oder eine ionische Struktur wie $[\text{PX}_4]^+[\text{PX}_6]^-$ ausbilden. Verstanden werden kann die experimentelle Beobachtung nur durch eine Analyse auf Basis eines geeigneten Kreisprozesses.

Bei den Energiebeträgen in Abbildung 2.4 handelt es sich ausschließlich um Enthalpiewerte ΔH° , da die Ermittlung unter konstantem Druck (bei 25°C) erfolgt. Daher liefert der BORN-HABER-Kreisprozess die *Gitterenthalpie*, die sich von der *Gitterenergie* um die Volumenarbeit $p\Delta V$ unterscheidet (Glg. 2.1). Beim NaCl beträgt $p\Delta V$ bei 25°C nur 5.0 kJ mol^{-1} . Dieser Betrag liegt innerhalb der Fehlergrenze der Gitterenergien, deren Richtigkeit im Allgemeinen 2% nicht unterschreitet. Daher kann man den zahlenmäßigen Unterschied zwischen der *Gitterenergie* und der *Gitterenthalpie* meistens vernachlässigen. Aus dem Kreisprozess in Abbildung 2.4 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen $\Delta_g H^\circ$ und den anderen Größen:

$$\Delta_g H^\circ = \Delta_f H^\circ + E_{\text{ea}} - \frac{1}{2}D - E_i - \Delta_s H^\circ \quad (2.2)$$

Ein relativ akkurates und einfaches Verfahren zur Abschätzung der *Gitterenergien* von einfachen und komplexen Salzen bedient sich als Alternative zu den Ionenradien, die nur für sphärische Ionen gut bestimmt sind, der Ionenvolumina V_{ion} , wie hier am Beispiel eines Salzes A^+B^- gezeigt werden soll:

$$V_{\text{ion}}(\text{A}^+) = \frac{V_{\text{Zelle}}(\text{A}^+\text{B}^-)}{Z} - V_{\text{ion}}(\text{B}^-)$$

Das Zellvolumen V_{Zelle} ist das Volumen der Elementarzelle des Salzes und Z ist die Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle. Die Summe der Ionenvolumina V_{ion} liefert das

molekulare Volumen V_m (in nm^3), das die Bestimmungsgröße für die Gitterenergie darstellt:

$$V_m = V_{\text{ion}}(\text{A}^+) + V_{\text{ion}}(\text{B}^-)$$

Für beliebige Salze gilt:

$$U_o = |z_+| |z_-| \cdot n \cdot \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right) \quad (2.3)$$

Dabei sind $|z_+|$ und $|z_-|$ die Beträge der Ladungszahlen der Anionen und Kationen, n ist die Zahl der Ionen (2 für AB, 3 für AB_2 , etc.), α und β sind empirisch erhaltene Konstanten (für A^+B^- : $\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$; $\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; für $\text{A}^{2+}(\text{B}^-)_2$: $\alpha = 133.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$; $\beta = 60.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).¹² Die nach diesen Beziehungen erhaltenen Gitterenergien stimmen mit den aus Kreisprozessen wie in Abbildung 2.4 erhaltenen Gitterenthalpien meistens bis auf einige kJ mol^{-1} überein. Größere Abweichungen ergeben sich, wenn, wie bei den schwereren Kupfer- und Silberhalogeniden, keine reine Ionenbindung vorliegt (vgl. das Thema Polarisation im Abschnitt 2.1.8).

Aus der Gleichung 2.3 ersieht man, dass die Gitterenergie besonders groß wird, wenn die Summe der Ionenvolumina, und damit auch der Ionenradien, klein ist (z.B. LiF gegenüber CsI), oder wenn die Ionenladungen groß sind (z.B. Al_2O_3 , vgl. Tab. 2.2).

Tab. 2.2 Gitterenthalpien einiger Salze bei 25°C (in kJ mol^{-1})^a

	H ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻
Li ⁺	-918	-1049	-864	-820	-764	-2814
Na ⁺	-807	-930	-790	-754	-705	-2478
K ⁺	-713	-829	-720	-691	-650	-2232
Rb ⁺	-684	-795	-695	-668	-632	-2161
Cs ⁺	-653	-759	-670	-647	-613	-2063
Mg ²⁺	-2718	-2978	-2540	-2451	-2340	-3791
Ca ²⁺	-2406	-2651	-2271	-2131	-2087	-3401
Al ³⁺		-6252	-5513	-5360	-5227	-15525
Ag ⁺		-974	-918	-905	-892	-2910

^a nach H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 80. Aufl., 1999–2000, Kap. 12, S. 22.

2.1.7 Bedeutung der Gitterenthalpie

Die Gitterenthalpie ist ein Ausdruck für die Stärke der Bindung zwischen den Ionen im Kristall. Daher lässt sich eine Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften von Salzen auf deren unterschiedliche Gitterenthalpien zurückführen. So nehmen mit steigen-

¹² H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore et al., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3609. H. D. B. Jenkins, L. Glasser, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 866. Analog kann mit V_m als Ordnungsgröße auch die Festkörperentropie ermittelt werden; Näheres in der zitierten Originalliteratur.

der Gitterenthalpie im Allgemeinen der Schmelz- und der Siedepunkt sowie die Härte zu, während die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität abnehmen.

Für die *Löslichkeit* eines Salzes in einem Lösungsmittel ist die Gitterenthalpie von wesentlicher Bedeutung. In einem Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstanten ϵ vermindert sich die COULOMB-Anziehung f entgegengesetzt geladener Ionen umso mehr, je größer ϵ ist. Für zwei einfach geladene Ionen gilt:

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^2}{d^2} \quad (2.4)$$

d : Kernabstand der Ionen

Bei der Auflösung eines Salzes muss die Gitterenthalpie durch einen energieliefernden Prozess aufgebracht werden. Dieser Prozess ist die *Solvatation* der Ionen des zu lösenden Stoffes. Darunter versteht man die Anziehung (Bindung) der Lösungsmittelmoleküle aufgrund ihrer Dipolmomente durch die Kationen bzw. Anionen. Auch *Wasserstoffbrücken* können zwischen dem Lösungsmittel und den Ionen entstehen. Die Solvatationsenthalpie ist definiert als die bei der Überführung von 1 mol gasförmiger Ionen in eine unendlich große Menge Lösungsmittel freiwerdende Enthalpie:



Als vom System abgegebene Enthalpie ist $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ stets negativ. In der Praxis bestimmt man die Solvatationsenthalpie über einen Kreisprozess bzw. neuerdings durch quantenchemische Rechnungen. Näherungsweise ist die Solvatationsenthalpie nach BORN gegeben durch die Gleichung 2.5:

$$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = -\frac{a^2e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (2.5)$$

a : Ladungszahl des Ions

r : Ionenradius

Aus den Gleichungen 2.4 und 2.5 ergibt sich, dass die Löslichkeit eines Salzes umso besser sein wird, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Allgemein gute Löseeigenschaften für Salze besitzen daher Wasser ($\epsilon = 78$ bei 20°C) und einige wasserähnliche Lösungsmittel, wie verflüssigtes NH_3 ($\epsilon = 17$ bei 20°C), SO_2 (16 bei 25°C) und HF (84 bei 0°C) sowie wasserfreies H_2SO_4 und HSO_3F . Außerdem sind oftmals stark polare organische Lösungsmittel¹³ verwendbar, z.B. Dimethylsulfoxid (DMSO, $\epsilon = 47$), Tetramethylensulfon (Sulfolan), Nitromethan ($\epsilon = 37$), Nitrobenzol ($\epsilon = 36$), Acetonitril ($\epsilon = 37$), Tetramethylharnstoff, Dimethylformamid ($\epsilon = 82$), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und Tetrahydrofuran (THF) ($\epsilon = 7.6$). Daneben werden auch Salzschnmelzen bzw. *Ionische Flüssigkeiten* als Lösungsmittel und Reaktionsmedien verwendet.¹⁴

¹³ Zahlen zur Polarität von Lösungsmitteln findet man bei C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119. Unpolare Lösungsmittel sind beispielsweise Hexan, CCl_4 und CS_2 .

¹⁴ T. A. O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, New York, **1993**. *Ionische Flüssigkeiten*: P. Wasserscheid, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 52 und das Themenheft *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, Heft 11.

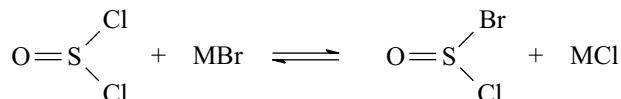
Entsprechend Gleichung 2.5 wird $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ mit kleiner werdendem Ionenradius und mit steigender Ionenladung negativer, absolut genommen also größer. Die Summe der Solvationsenthalpien von Kation und Anion ist bei löslichen Salzen absolut genommen größer und bei schwerlöslichen Salzen kleiner als die Gitterenthalpie. Für die Auflösung von Salzen spielt allerdings außer der *Lösungsenthalpie* $\Delta_f H^\circ$ auch noch die *Lösungsentropie* $\Delta_f S^\circ$ eine Rolle, die bei diesem Prozess meist positiv ist (Ausnahmen sind z.B. Salze des Fluorid-Ions):

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ \quad (2.6)$$

Ist $\Delta_f G^\circ$ negativ, ist das Salz gut löslich. Ein Salz wird also in einem gegebenen Lösungsmittel löslich sein, wenn die GIBBS-Gitterenthalpie $\Delta_g G^\circ$ kleiner als die Summe der GIBBS-Lösungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ der Ionen in diesem Lösungsmittel ist.

Halogen-Austauschreaktionen

Viele Nichtmetallchloride E-Cl (E: B, C, P, S, usw.) reagieren mit festen Alkalimetallhalogeniden unter Halogenaustausch. Beispielsweise erhält man aus Thionylchlorid und einem Alkalibromid MBr das gemischte Halogenid SOBrCl:



Man kann nun mit Hilfe der Gitterenthalpien die Frage beantworten, welches Bromid MBr am besten für den Austausch geeignet ist. Das Gleichgewicht der Austauschreaktion wird um so mehr rechts liegen, je kleiner die Gitterenthalpie von MBr gegenüber der von MCl ist, da dann bei der Überführung von MBr in MCl um so mehr Enthalpie gewonnen wird. Die Gleichgewichtskonstante K_p ist gegeben durch:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{R T} \quad \text{oder bei } 25^\circ\text{C: } \log K_p = -3.065 \cdot \Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$$

Die Änderung der GIBBS-Energie ΔG° unter Standardbedingungen kann bei einer vergleichenden Betrachtung in guter Näherung durch die reine Enthalpieänderung ΔH° ersetzt werden. Beide Größen sind nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ verbunden und im Allgemeinen ist die Entropieänderung ΔS° und auch noch das Produkt $T\Delta S^\circ$ bei Raumtemperatur klein gegenüber ΔH° . Aus den Zahlenwerten in Tabelle 2.2 sieht man nun, dass bei den Alkalimetallhalogeniden die Differenz der Gitterenthalpien von Chlorid und Bromid vom Li zum Cs schwach abnimmt. Daher ist LiBr vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen am besten für den Austausch Cl/Br geeignet, während für die Rückreaktion CsCl zu verwenden wäre. Ähnliche Überlegungen gelten für den Austausch anderer Halogene. Bei der Reaktion

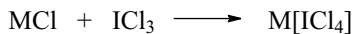
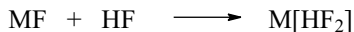


stimmt die Beobachtung, dass LiF am schlechtesten und CsF bzw. „nackte“ Fluorid-Ionen¹⁵ wie im Salz $[\text{NMe}_4]^+\text{F}^-$ am besten zur Substitution von Cl durch F geeignet sind, mit entsprechenden thermodynamischen Überlegungen überein.

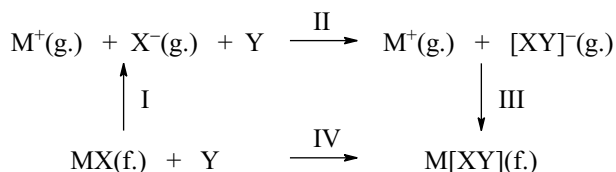
¹⁵ H. D. B. Jenkins, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9457.

Komplexbildung mit Metallhalogeniden

Viele ionische Metallhalogenide MX bilden mit Halogenverbindungen Y Komplexe, deren Stabilität von der Größe des Kations abhängt. Beispiele dafür sind die Reaktionen:



Für Reaktionen dieser Art kann man folgenden Kreisprozess aufstellen:



Die Enthalpie der Stufe IV ist für die Stabilität des Komplexes gegenüber seinen Komponenten maßgeblich und gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 \Delta H(\text{IV}) &= \Delta H(\text{I}) + \Delta H(\text{II}) + \Delta H(\text{III}) \\
 &= \Delta_{\text{g}}H^\circ(\text{MX}) + \Delta H(\text{II}) - \Delta_{\text{g}}H^\circ(\text{M}[\text{XY}])
 \end{aligned}$$

Das Dissoziationsgleichgewicht IV wird nun um so mehr auf der Seite des Komplexsalzes liegen, je negativer $\Delta H(\text{IV})$ ist. Da $\Delta H(\text{II})$ vom Kation unabhängig ist, ergibt sich, dass $\Delta H(\text{IV})$ bei Variation des Kations nur von der Differenz der Gitterenthalpien $\Delta_{\text{g}}H^\circ$ des Halogenids MX und des komplexen Salzes $\text{M}[\text{XY}]$ abhängt (Stufen I und III). Wenn Y ein neutrales Teilchen ist, wird $\text{M}[\text{XY}]$ wegen des größeren Anions immer eine geringere Gitterenthalpie als MX besitzen. Der Unterschied in den Gitterenthalpien hängt aber auch von der Kationengröße ab und ist für die größten Kationen am kleinsten (Tab.2.3). Daher sind die von großen Kationen gebildeten Komplexsalze $\text{M}[\text{XY}]$ hinsichtlich einer Zersetzung in die Ausgangsstoffe am beständigsten. In der präparativen Chemie verwendet man aus diesem Grunde oft extrem große Kationen wie Tetraorganylammonium-, -phosphonium- und -arsonium-Ionen oder von Cryptanden koordinierte Kationen wie $\text{K}[2.2.2.]^+$, um komplexe Anionen in Form von Salzen zu stabilisieren.

2.1.8 Polarisation von Anionen durch Kationen

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass einfache Anionen wie S^{2-} oder Br^- wegen ihrer negativen Ladung in Kristallen viel größer sind als isoelektronische Kationen. Die voluminöse Elektronenhülle solcher Anionen lässt sich relativ leicht deformieren, wenn einseitig gerichtete Kräfte angreifen. Diesen Effekt nennt man Polarisation. In einem Ionengitter mit regelmäßiger Koordination von Anionen und Kationen und hohen Koordinationszahlen ist nur eine geringe Polarisation möglich, da die Anionen annähernd kugelsymmetrisch von Kationen umgeben sind. Wird diese Symmetrie jedoch erniedrigt, wie in einer Schmelze, oder gänzlich aufgehoben, wie beim Lösen oder Verdampfen des Kristalls, kommt es zur Bildung von *Ionenpaaren* und größeren Aggregaten, in denen keine reinen Ionenbindungen mehr vorliegen.

Im Dampf von NaCl lassen sich unter anderem zweiatomige Moleküle NaCl nachweisen. Diese und ähnliche bei Raumtemperatur unbeständigen Moleküle kann man bei tiefen Temperaturen isolieren, wenn man sie in eine feste Matrix aus einem inerten Material einbettet. Eine derartige Matrix kann aus einem festen Edelgas (Ar, Xe) bei der Temperatur des flüssigen Heliums bestehen. Unter diesen Bedingungen sind NaCl-Moleküle beliebig lange haltbar und können bequem spektroskopisch untersucht werden (Methode der *Matrix-Isolierung*).

Die Bindung in Ionenpaaren dieser Art sei am Beispiel der Moleküle NaCl und AgCl erläutert. Bei zweiatomigen Molekülen lässt sich die Elektronenverteilung mit Hilfe der so genannten spinfreien Einelektronen-Dichtefunktion $P(1)$ berechnen. $P(1)$ ist für jede beliebige N -Elektronen-Wellenfunktion $\psi(1, 2 \dots N)$ folgendermaßen definiert:

$$P(1) = N \cdot \int |\psi(1, 2 \dots N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$$

$\int |\psi(1, 2 \dots N)|^2 ds_1$ bedeutet die Integration über die Spinkoordinaten des Elektrons 1 und $\int |\psi(1, 2 \dots N)|^2 d\tau_2 \dots d\tau_N$ die Integration über die Orts- und Spinkoordinaten aller übrigen $N-1$ Elektronen. ψ kann beispielsweise nach der HARTREE-FOCK-Methode ermittelt werden. $P(1)dV_1$ ist nun die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit beliebigem Spin und unabhängig vom Ort und Spin aller übrigen Elektronen im Volumenelement dV_1 anzutreffen. Die Dichtefunktion kann man direkt zur Charakterisierung von Bindungen heranziehen, indem man sie in Form eines Konturdiagramms darstellt. In Abbildung 2.5 ist ein solches Diagramm für die Moleküle NaCl (schwache Polarisierung, ionisch), AgCl (starke Polarisierung, partielle Kovalenz) und Cl₂ (keine Polarisierung, Kovalenz) dargestellt.

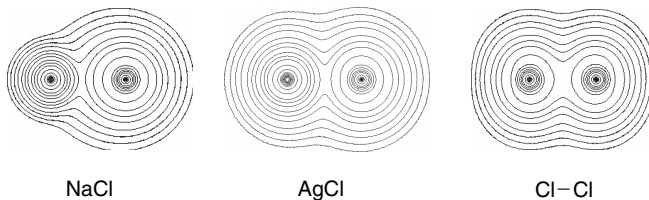


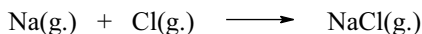
Abb. 2.5 Von Polarisierung zur kovalenten Bindung: Berechnete Konturliniendiagramme der Elektronendichte in den zweiatomigen Molekülen NaCl, AgCl und Cl₂. Von außen nach innen verlaufen die Konturlinien bei 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.020, 0.040, 0.080, 0.200, ... e^-/a_0^3 ($a_0 = 52.9$ pm; $1 e^-/\text{\AA}^3 \approx 6.75 e^-/a_0^3$). Am Stützpunkt der Elektronendichte zwischen den beiden Atomen fällt die Elektronendichte auf Werte von 0.23 (NaCl), 0.37 (AgCl) bzw. 1.01 $e^-/\text{\AA}^3$ (Cl₂) ab.

Diese Moleküle enthalten alle ein Chloratom (in Abb. 2.5 rechts). Als weitere Bindungspartner treten Na, Ag und Cl auf. Bei Annahme einer idealen Ionenbindung im Molekül Na^+Cl^- ($\Delta\chi_p = 2.3$) sollte man zwei sich nicht durchdringende, annähernd kugelförmige Ionen erwarten. Dies trifft in Abbildung 2.5 nur noch näherungsweise zu: Das kleinere Kation dringt teilweise in die Elektronenhülle des Anions ein und deformiert dessen ehemals kugelförmige Ladungsverteilung. Einige Konturlinien umschließen bereits das gesamte Molekül, was für die Elektronendichteverteilung in Molekülen mit kovalenter Bindung charakteristisch ist. Zwischen beiden Atomkernen sinkt die Elektronendichte allerdings immer noch stark ab und zwar auf $0.23 e^-/\text{\AA}^3$. Dies ist fast der gleiche Wert wie zwischen den Ionen Na^+ und Cl^- im festen Steinsalz (siehe oben). Ag^+ und Na^+

besitzen in etwa die gleichen Ionenradien (113 *versus* 114 pm bei KZ 4). Sollte die Bindung im AgCl vergleichbar sein, müsste man eine ganz ähnliche Verteilung der Elektronendichte wie für NaCl erwarten. Allerdings beträgt $\Delta\chi_p$ für AgCl nur 1.3; daher muss mit einem stärkeren kovalenten Bindungsanteil, sprich mit einer starken Polarisierung der Elektronendichte durch das Ag^+ -Kation gerechnet werden. Demzufolge beträgt die minimale Elektronendichte auf der Ag–Cl-Kernverbindungsline nun $0.37\text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, ist also um den Faktor 1.6 größer als beim NaCl-Molekül ($0.23\text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$). Damit nähert sich AgCl schon der Situation des eindeutig kovalent gebundenen, in Abbildung 2.5 rechts gezeigten Chlor-Moleküls, für das die Elektronendichte auf der Kernverbindungsline nur auf einen minimalen Wert von $1.01\text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ abfällt.

Experimentelle Hinweise auf den partiell kovalenten Charakter der Bindung in Ionenpaaren kann man aus den elektrischen Dipolmomenten dieser Moleküle erhalten. Lügen z.B. in den Molekülen KCl, KBr und CsCl jeweils zwei kugelsymmetrische Ionen im jeweiligen Kernabstand (d) vor, so sollte das Dipolmoment theoretisch $\mu = e \cdot d$ sein (e : Elementarladung). Die so berechneten Werte liegen bei diesen drei Molekülen im Bereich 13.0 bis 14.7 D. Die experimentellen Dipolmomente betragen dagegen zwischen 9 und 11 D, d.h. die Ladungen auf den Atomen dieser Ionenpaare sind offenbar nur noch partielle Ladungen (Kap. 4.6.1).

Die Frage nach der relativen Stabilität von Molekül (Ionenpaar) und Ionengitter kann man mit Hilfe einer Enthalpiebetrachtung beantworten. Die atomare Bildungsenthalpie eines zweiatomigen *Moleküls* wie NaCl ist die Enthalpie der Reaktion



Im Falle von gasförmigem NaCl beträgt die atomare Bildungsenthalpie $\Delta_f H = -411\text{ kJ mol}^{-1}$. Der Kernabstand des Moleküls ist 236 pm. Diese Werte sind mit denen des festen Natriumchlorids zu vergleichen. Im Steinsalz wurde der Kernabstand zu 281 pm bestimmt. Der um 16% geringere Wert im NaCl-Molekül spricht ebenfalls für eine Polarisierung des Anions durch das Kation. Obwohl bei dieser Polarisierung Enthalpie gewonnen und das Molekül dadurch stabilisiert wird, bildet NaCl dennoch ein Ionengitter.

Die atomare Bildungsenthalpie von *Steinsalz* ist die Enthalpie der Reaktion



Sie kann aus den in Abschnitt 2.1.6 diskutierten Enthalpien berechnet werden:

$$\Delta_f^{\text{at}} H = \Delta_f H^\circ - \Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{Na}) - \frac{1}{2} D(\text{Cl}_2) = -411 - 109 - 121 = -641\text{ kJ mol}^{-1}$$

Dieser hohe negative Wert, der für 25°C gilt, erklärt, warum NaCl bei Raumtemperatur nicht aus Molekülen, sondern aus einem Ionengitter besteht. Bei der Polymerisation von 1 mol gasförmiger NaCl-Moleküle zu einem Steinsalz-Einkristall werden nämlich $-641 + 411 = -230\text{ kJ mol}^{-1}$ frei.

Zum Abschluss dieses Abschnittes soll betont werden, dass die Polarisierung von Anionen durch Kationen und der damit verbundene kontinuierliche Übergang von der reinen Ionenbindung zu einer stark polaren Atombindung nicht nur bei Ionenpaaren auftritt, sondern auch in Kristallen, wenn z.B. einem großen Anion (I^- , S^{2-}) ein kleines Kation (Ag^+ , Li^+) gegenüber steht und wenn die Polarisierung durch eine niedrige Koordinationszahl oder durch eine Koordination von geringer Symmetrie begünstigt wird. Das Kation mit der besten Fähigkeit zur Polarisierung ist das Proton H^+ , das wegen seiner geringen Größe die größte Feldstärke aufweist und das weit in die Elektronenhülle von Anionen eindrin-

gen kann. Das H^+ -Ion bildet daher selbst mit den Anionen der elektronegativsten Nichtmetalle keine Ionengitter sondern Moleküle mit stark polaren Atombindungen (z.B. HF, H_2O).

2.2 Moleküle und ihre Geometrie

2.2.1 Strukturbestimmungsmethoden

Die meisten Verbindungen der Nichtmetalle bestehen aus diskreten Molekülen, in denen die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Zwischen diesen Molekülen wirken VAN DER WAALS-Kräfte, die rund 100mal schwächer sind als die kovalenten Bindungskräfte (Kap. 3). Grundsätzlich ist es wünschenswert, von jedem bekannten Molekül die Struktur genau zu kennen. Daher werden heute in der Forschung zahllose Strukturbestimmungen vorgenommen. Die dafür geeigneten experimentellen Methoden unterscheiden sich je nach dem Aggregatzustand der betreffenden Verbindung und der Größe der zugrunde liegenden Moleküle.¹⁶ Am wichtigsten und am weitesten verbreitet ist die *Einkristallstrukturanalyse* mit Röntgenbeugungsmethoden,^{16b} die heute in fast allen Chemiefachbereichen zur Verfügung steht. Hierbei wird ein Einkristall der Substanz mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Photonen werden an den Elektronen gestreut und es kommt zu Beugungs- und Interferenzerscheinungen, aus denen die Elektronenverteilung im Kristall und damit die Lage der Atome berechnet werden kann.¹⁷ Da die Atome jedoch während der Bestrahlungsdauer Schwingungen ausführen, erhält man gemittelte Atomlagen. Der Kristall kann während der Messung gekühlt werden, wodurch sich auch Substanzen untersuchen lassen, die bei 20°C flüssig oder gasförmig sind, die man aber zuvor bei entsprechend tiefer Temperatur kristallisieren muss. Gasförmige oder flüchtige Substanzen aus nicht zu großen Molekülen können auch mittels *Elektronenbeugung* studiert werden. Dabei werden monochromatische Elektronen, d.h. ein Strahl von Elektronen gleicher Geschwindigkeit, an den frei rotierenden und schwingenden Molekülen der Probe gebeugt, die dazu aus einer Düse in eine Vakuumkammer einströmt. Die Beugung der Elektronen findet hauptsächlich an den Atomkernen statt, wodurch deren Abstände zueinander bestimmt werden können. Eine weitere Methode für gasförmige Proben ist die *Mikrowellenspektroskopie*, die bei kleinen Molekülen sehr genaue Strukturdaten liefert. Dabei werden die Moleküle durch Absorption von Photonen zu Rotationen angeregt. Da die Trägheitsmomente für die Rotationen eines Moleküls um seine drei Achsen außer von der Masse der Atome auch von der Molekülgeometrie abhängen, kann man diese berechnen. Schließlich kann die Struktur von jedem nicht zu großen Molekül nach *quantenchemischen Methoden* berechnet werden. Darauf wird im Abschnitt 2.7 eingegangen. Des Weiteren sind indirekte Strukturbestimmungsmethoden wie die Schwingungsspektroskopie (IR, Raman) oder die kernmagnetische Resonanzspektro-

¹⁶ (a) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Blackwell Sci. Publ., Oxford, 1987. (b) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, 2007.

¹⁷ Die Kerne befinden sich in guter Näherung an den Orten maximaler Elektronendichte.

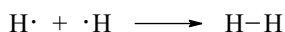
skopie (NMR) in Lösung und im Festkörper hilfreiche Methoden, um die Struktur einer unbekannten Verbindung zu ermitteln.

Es ist leicht einzusehen, dass die verschiedenen Methoden zur Strukturbestimmung etwas unterschiedliche Ergebnisse liefern werden. Das liegt nicht nur daran, dass verschiedene physikalische Effekte ausgenutzt werden. Vielmehr spielt wegen der Molekülschwingungen auch die Temperatur der Probe eine Rolle. Weiterhin enthalten nur gasförmige Substanzen isolierte Moleküle. In Kristallen wirken die Nachbarmoleküle auf das betrachtete Molekül anziehend oder abstoßend ein und verändern damit seine Geometrie. So kommt es, dass oftmals Moleküle, die in der Gasphase hochsymmetrisch sind, in Kristallen eine geringere Symmetrie aufweisen, weil sie durch eine asymmetrische Umgebung deformiert worden sind (Einfluss von *Packungseffekten*). Besonders groß ist der Einfluss unterschiedlicher Kationen auf die Struktur von Anionen und umgekehrt. Wann immer möglich, werden daher im vorliegenden Text die Strukturen für die gasförmigen Verbindungen angegeben.

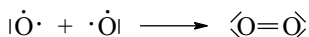
Wenn man sich mit einer konkreten chemischen Verbindung beschäftigt, dann steht die Frage nach der Geometrie der betreffenden Moleküle meist am Anfang. Da man nicht von allen Molekülen die Struktur im Gedächtnis behalten kann, ist es wünschenswert, diese Frage auf eine einfache Weise zu beantworten. Es gibt in der Tat eine Methode, bei gegebener Zusammensetzung die Geometrie eines beliebigen kleinen Moleküls durch einige elementare Überlegungen abzuleiten. Dieses Verfahren heißt *VSEPR-Methode*¹⁸ (*valence shell electron pair repulsion*). Grundlage ist also die Annahme, dass sich die Molekülgeometrie aus der Abstoßung von Elektronenpaaren in der Valenzschale der Atome ergibt. Diese Modellvorstellungen sollen im Folgenden an einfachen Beispielen erläutert werden.

2.2.2. Die VSEPR-Methode zur Strukturermittlung

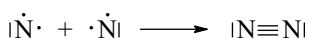
Die ersten Vorstellungen über das Zustandekommen von kovalenten Bindungen stammen von GILBERT NEWTON LEWIS (1916).¹⁹ Danach haben die Atome das *Bestreben, durch Paarung von Elektronen eine Elektronenkonfiguration zu erreichen, die dem nächst höheren Edelgas entspricht*. Im Falle zweier H-Atome wird durch Ausbildung eines gemeinsamen Elektronenpaars die Heliumkonfiguration erreicht:



So wurde die Reaktion von H-Atomen zu H₂-Molekülen zuerst erklärt, wobei der Strich zwischen den H-Atomen ein Elektronenpaar symbolisiert. O-Atome haben zwei ungepaarte Elektronen und können somit zwei gemeinsame Elektronenpaare ausbilden:



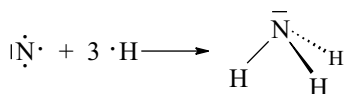
Das O₂-Molekül enthält danach eine *Doppelbindung* und daneben vier Elektronenpaare, die nicht an der Bindung teilnehmen („freie“ oder besser „nichtbindende“ Elektronenpaare). Im Falle von Stickstoffatomen kann eine *Dreifachbindung* entstehen:



¹⁸ R. J. Gillespie, E. A. Robinson. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539.

¹⁹ G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.

In analoger Weise können O-Atome mit H-Atomen zu dem gewinkelten Wassermolekül H_2O und N-Atome mit H-Atomen zum pyramidalen Ammoniakmolekül NH_3 kombiniert werden:



In diesen Beispielen erreichen die beteiligten Atome die jeweilige Edelgaskonfiguration, wenn man die gemeinsamen Elektronenpaare jeweils bei *jedem* Atom mitzählt. Für N- und O-Atome ergibt sich also eine *Oktettkonfiguration*, wie sie das Neonatom aufweist. Es wurde im Rahmen dieser Vorstellungen behauptet, dass die Edelgaskonfiguration besonders stabil sei. Die VSEPR-Methode beruht nun auf Modellvorstellungen darüber, wie diese acht Valenzelektronen geometrisch angeordnet sind, da angenommen wird, dass dadurch die Geometrie des Moleküls bestimmt wird.

Für die Wechselwirkung der Valenzelektronen in einem Molekül gilt einerseits die COULOMB-Abstoßung der Elektronen aufgrund ihrer negativen Ladung und andererseits das PAULI-Verbot, wonach sich zwei Elektronen gleichen Spins nicht zur gleichen Zeit am gleichen Ort aufhalten dürfen, sondern bestrebt sind, den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen. Hinzu kommt aber, dass die Elektronen von den positiv geladenen Atomkernen oder Atomrümpfen angezogen werden und daher die Tendenz zeigen, sich *zwischen zwei Atomrümpfen* aufzuhalten.

Betrachten wir zunächst einige einfache Moleküle des Typs AX_n , die nur gleichartige Bindungen A–X enthalten. Der Substituent X sei einwertig, d.h. er geht nur eine Einfachbindung ein. Beispiele hierfür sind H_2O , NH_3 und CH_4 , in denen nur Einfachbindungen vorliegen und die Zentralatome in ihrer Valenzschale acht Elektronen aufweisen. Diese Elektronen sollen sich nun auf dem als kugelförmig angesehenen Atomrumpf so anordnen, dass der Abstand von Elektronen gleichen Spins maximal und die Energie damit minimal wird. Jedes Elektronenpaar besteht aus einem Elektron mit α -Spin ($s = +$) und einem mit β -Spin ($-$). Der maximale Abstand zwischen vier Elektronen mit α -Spin wird bei tetraedrischer Anordnung erreicht. Das gleiche gilt für die Elektronen mit β -Spin. Die Orientierung dieser beiden Tetraeder zum Beispiel im Methanmolekül CH_4 ist an sich beliebig; da aber die Anziehung durch die H-Atomkerne dazu führen muss, dass jeweils ein α - und ein β -Elektron zwischen dem C-Atom und einem H-Atom lokalisiert werden, ergibt sich eine insgesamt tetraedrische Anordnung von vier Elektronenpaaren in so genannten *Elektronendomänen* (Abb. 2.6).

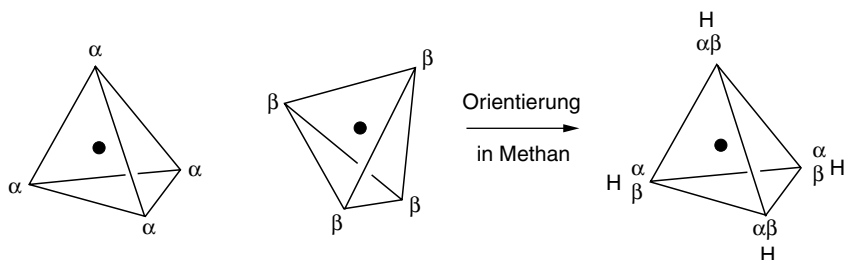


Abb. 2.6 Wahrscheinlichste Anordnung für die vier Valenzelektronen mit α - bzw. β -Spin und Orientierung dieser beiden Tetraeder im Methanmolekül.

Eine Elektronendomäne ist nach dieser Vorstellung ein Raumsegment um das Zentralatom, in dem sich ein oder mehrere Elektronen aufhalten. Benachbarte Domänen sollen sich nicht überlappen. Die Größe, die Gestalt und die Orientierung dieser Domänen bestimmt nun die Geometrie des betreffenden Moleküls. Daher hat Methan nach diesem Modell die Gestalt eines Tetraeders mit Valenzwinkeln $\alpha = 109,5^\circ$.

Zur Erweiterung dieser Vorstellungen auf andere Moleküle muss zunächst das Problem behandelt werden, n Punkte (Elektronendomänen) auf einer Kugeloberfläche (Atomrumpf) so anzuordnen, dass sämtliche Nachbarn maximale Abstände besitzen. Die mathematische Behandlung dieses Problems ergibt die in Abbildung 2.7 dargestellten Lösungen: Eine lineare Anordnung für $n = 2$, ein gleichseitiges Dreieck für $n = 3$ und das schon behandelte Tetraeder für $n = 4$. Für $n = 5, 7$ und 8 sind mehrere Lösungen möglich. Besonders interessant ist der Fall $n = 5$, für den eine trigonale Bipyramide mit zwei axialen und drei äquatorialen Positionen oder eine quadratische Pyramide erhalten werden. Bei der quadratischen Pyramide ist die Spitzenposition (apical) nicht mit den vier Positionen an den Basisecken äquivalent. Die chemische Erfahrung zeigt jedoch, dass die meisten nichtmetallischen Moleküle des Typs AX_5 die trigonale Bipyramide bevorzugen.

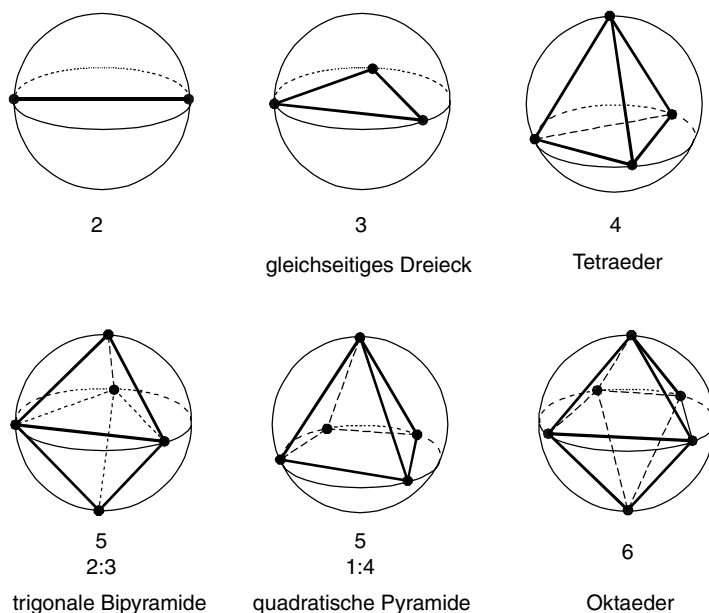


Abb. 2.7 Anordnungsmöglichkeiten von Punkten auf einer Kugeloberfläche, so dass alle Abstände benachbarter Punkte maximal werden. Für fünf Punkte ergeben sich zwei Möglichkeiten.

Die in Abbildung 2.7 dargestellten Anordnungsmöglichkeiten können nun dazu dienen, die Geometrie von Molekülen der Typen AX_n zu bestimmen. Dabei ist A ein Zentralatom und X ein einwertiger Ligand oder Substituent. Da nur Einfachbindungen vorhanden sind, ist die Zahl der Elektronendomänen gleich n . Damit ist die Geometrie entsprechend Abbildung 2.8 festgelegt. Beispiele für solche Verbindungen finden sich in Tabelle 2.3.

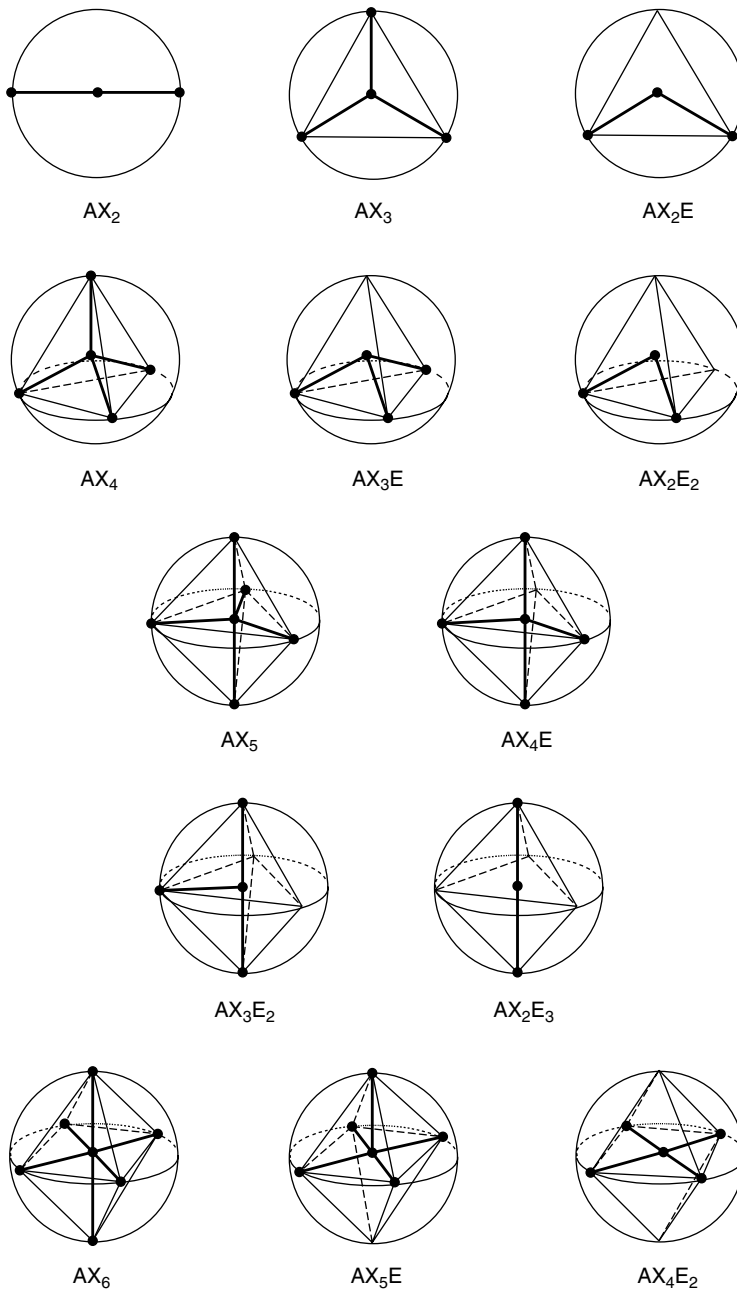


Abb. 2.8 Schematisierte Geometrie von Molekülen, die in ihrer Valenzschale bis zu sechs Elektronendomänen aufweisen. X: einwertiger Substituent, E: nichtbindendes Elektronenpaar.

Tab. 2.3 Geometrie von Molekülen und Ionen nach dem VSEPR-Modell (X = Halogen)

Anzahl der Elektronen-paare	Anordnung	Typ	Gestalt	Beispiele
2	linear	AX ₂	linear	BeF ₂ (gasf.)
3	dreieckig	AX ₃	dreieckig	BX ₃ , [CO ₃] ²⁻
		AX ₂ E	V-förmig	CF ₂ , SiCl ₂
4	tetraedrisch	AX ₄	tetraedrisch	[BeX ₄] ²⁻ , [BX ₄] ⁻ , CX ₄ , [NX ₄] ⁺ , SiX ₄ , GeX ₄ , [PX ₄] ⁺ , [AsX ₄] ⁺
		AX ₃ E	trigonal-pyramidal	NX ₃ , [OH ₃] ⁺ , PX ₃ , AsX ₃ , SbX ₃ , P ₄ O ₆ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃
		AX ₂ E ₂	V-förmig	OX ₂ , SX ₂ , SeX ₂ , TeX ₂
		AX ₅	trigonal-bipyramidal	PCl ₅ , PF ₅ , PF ₃ Cl ₂ , SbCl ₅ , Sb(CH ₃) ₃ Cl ₂
5	trigonal-bipyramidal	AX ₄ E	C _{2v}	SF ₄ , SeF ₄ , R ₂ SeCl ₂ , R ₂ SeBr ₂ , R ₂ TeCl ₂ , R ₂ TeBr ₂
		AX ₃ E ₂	T-förmig	ClF ₃ , BrF ₃ , C ₆ H ₅ ICl ₂
		AX ₂ E ₃	linear	[ICl ₂] ⁻ , [I ₃] ⁻ , XeF ₂
6	oktaedrisch	AX ₆	oktaedrisch	SF ₆ , SeF ₆ , TeF ₆ , S ₂ F ₁₀ , Te(OH) ₆ , [PCl ₆] ⁻ , [PF ₆] ⁻ , [Sb(OH) ₆] ⁻ , [SbF ₆] ⁻ , [SiF ₆] ²⁻
		AX ₅ E	quadratisch-pyramidal	ClF ₅ , BrF ₅ , IF ₅
		AX ₄ E ₂	quadratisch	XeF ₄ , [ICl ₄] ⁻ , I ₂ Cl ₆ , [BrF ₄] ⁻

Moleküle mit nichtbindenden Elektronenpaaren (E) am Zentralatom wie H₂O und NH₃ sind vom Typ AX_mE_n. Hierbei ist die Gesamtzahl der Elektronenpaare am Atom A gleich $m + n$. Diese Moleküle werden ähnlich wie die vom Typ AX_n behandelt, d.h. die Paare E werden als stereochemisch aktiv angesehen, die sich wie *Pseudosubstituenten* verhalten. Betrachten wir als Beispiel das Molekül H₂O (Typ AX₂E₂). Die vier Elektronenpaare am O-Atom bilden ein Tetraeder, wobei nur zwei Tetraederecken von H-Atomen besetzt sind. Das Molekül H₂O ist also gewinkelt. Ebenso bilden die vier Elektronendomänen im Molekül NH₃ (AX₃E) formal ein Tetraeder, d.h. NH₃ ist eine trigonale Pyramide.

In den beiden zuletzt genannten Molekülen sind die Tetraeder der Elektronendomänen jedoch verzerrt, da die nichtbindenden Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als die bindenden Paare. Das liegt daran, dass die bindenden Elektronen der positiven Ladung *zweier* Atomkerne ausgesetzt sind, während sich nichtbindende Elektronen im positiven Feld nur *eines* Kerns aufhalten. Daher sind die Domänen unterschiedlich groß und die Valenzwinkel zwischen den OH-Bindungen im H₂O (104.5°) und zwischen den NH-Bindungen im NH₃ (107.3°) sind daher kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5°. Dies trifft auch auf zahlreiche weitere Moleküle der gleichen Typen zu, wie die Daten in den Tabellen 2.4 und 2.5 zeigen.

Tab. 2.4 Valenzwinkel α in Molekülen und Ionen vom Typ AX_2E_2

Molekül	$\alpha(^{\circ})$	Molekül	$\alpha(^{\circ})$
OH ₂	104.5	[Cl ₃] ⁺	96
SH ₂	92.1	[BrF ₂] ⁺	92
SeH ₂	90.9	[ICl ₂] ⁺	93
TeH ₂	90.3	HOF	97.2
OF ₂	103.1	HOCl	102.5
SF ₂	98.2	HOBr	110
SeF ₂	94	[ClO ₂] ⁻	108.6
OCl ₂	111	[NH ₂] ⁻	99.4
SCl ₂	103	[NF ₂] ⁻	96.7
SeCl ₂	99.6		

Tab. 2.5 Valenzwinkel α in Molekülen und Ionen vom Typ AX_3E

Molekül	$\alpha(^{\circ})$	Molekül	$\alpha(^{\circ})$
NH ₃	107.3	PBr ₃	101.1
PH ₃	93.5	AsBr ₃	99.8
AsH ₃	92.0	SbBr ₃	98.2
SbH ₃	91.7	PI ₃	102
NF ₃	102.2	AsI ₃	100.2
PF ₃	97.7	SbI ₃	99.1
AsF ₃	95.8	[SF ₃] ⁺	97.5
SbF ₃	87.3	[SeF ₃] ⁺	94.5
NCl ₃	107.1	[TeF ₃] ⁺	90(2)
PCl ₃	100.3	[SCl ₃] ⁺	103.3
AsCl ₃	98.9		
SbCl ₃	97.2		

Weitere Beispiele von Verbindungen, die formal zwischen zwei und sechs Valenzelektronenpaare aufweisen, sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Die Strukturen dieser Moleküle sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Sind nur zwei Elektronendomänen vorhanden wie im gasförmigen BeF₂, ergibt sich ein lineares Molekül. Bei drei Domänen wie im BF₃ resultiert ein trigonal-planares, sternförmiges Molekül. Fünf bzw. sechs solche Domänen führen zu trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen Strukturen. Es ist bemerkenswert, dass die Ergebnisse von Strukturuntersuchungen an nichtmetallischen Verbindungen in den meisten Fällen mit den Vorhersagen nach der VSEPR-Methode übereinstimmen, obwohl das Modell auf ziemlich einfachen Annahmen beruht. Zu Abweichungen von den Vorhersagen kommt es vor allem bei Molekülen und Ionen, die formal mehr als sechs Elektronendomänen am Zentralatom aufweisen.²⁰ Auf diese Verbindungen wird bei den betreffenden Elementen eingegangen.

²⁰ Zu heptakoordinierten Verbindungen wie IF₇ siehe R. Minkwitz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2017.

Die in Abbildung 2.8 dargestellten regelmäßigen Molekülstrukturen werden nur dann erhalten, wenn Moleküle vom Typ AX_n vorliegen und alle Substituenten identisch sind. Mit unterschiedlichen Substituenten oder nichtbindenden Elektronenpaaren oder wenn Mehrfachbindungen zu einem oder mehreren Substituenten vorliegen, treten mehr oder weniger starke Verzerrungen (Symmetrierniedrigungen) auf. Dafür gelten die folgenden Regeln.

Nichtbindende Elektronenpaare

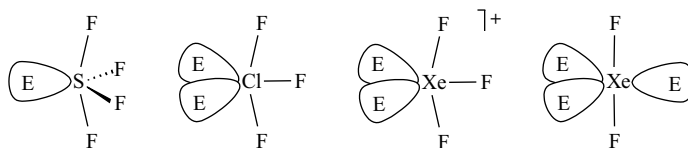
Wie bereits erwähnt, befinden sich die nichtbindenden Elektronenpaare in einem Molekül vom Typ AX_mE_n im Gegensatz zu den bindenden Paaren im Feld nur eines Atomkerns. Man muss daher annehmen, dass die mit nichtbindenden Paaren besetzten Domänen mehr Raum beanspruchen und größer sind als die der bindenden Paare. Wird in einem regulären Oktaeder (z. B. SF_6) ein bindendes durch ein nichtbindendes Elektronenpaar ersetzt (z. B. ClF_5), entsteht eine quadratisch-pyramidale Geometrie. Wegen der größeren Domäne für das nichtbindende Paar sind die Valenzwinkel zwischen axialen und äquatorialen Bindungen kleiner als der Oktaederwinkel von 90° . Auch sind jetzt die Kernabstände in der axialen Richtung deutlich kleiner als in der Basisebene der Pyramide. Beispiele hierzu findet man in Tabelle 2.6.

Tab. 2.6 Kernabstände d (pm) und Valenzwinkel α ($^\circ$) in Molekülen und Ionen vom Typ AX_5E . In Klammern sind die Standardabweichungen der Strukturparameter angegeben.

Verbindung	d_{ax}	d_{eq}	α
$[XeF_5]^+[RuF_6]^-$	179.3(9)	184.5(8)	—
$[XeF_5]^+[AgF_4]^-$	182.6(9)	185.2(19)	77.7(3)
$[XeF_5]^+[PtF_6]^-$	181.0	184.3	79
ClF_5	157(1)	167(2)	86(2)
BrF_5	168.9(8)	177.4(3)	84.8(1)
IF_5	184.4(25)	186.9(5)	81.9(5)
$Na^+[TeF_5]^-$	186.2(4)	195.2(4)	87.8
$([NH_4]^+)_2[SbF_5]^{2-}$	191.6(4)	207.5(2)	88.0
$([NH_4]^+)_2[SbCl_5]^{2-}$	236	258–269	85

Stehen einem oder mehreren nichtbindenden Elektronenpaaren in einem Molekül mehrere Positionen zur Wahl, dann neigen diese Elektronen wegen ihres größeren Raumbedarfs und der stärkeren Abstoßung mit anderen Elektronen dazu, die Positionen einzunehmen, die den größten Raum bieten. Vor allem werden zwei oder mehrere nichtbindende Elektronenpaare so weit wie möglich voneinander getrennt sein. In einem Molekül vom Typ AX_4E_2 nehmen die nichtbindenden Paare daher *trans*-Positionen ein. Solche Moleküle sind folglich quadratisch-planar (Beispiel: XeF_4).

In der trigonalen Bipyramide sind die äquatorialen und axialen Positionen nicht äquivalent. Die Ecken der Äquatorebene sind wegen der Valenzwinkel von 120° weiter voneinander entfernt als von den Spitzen der Bipyramide, zu denen die Winkel nur 90° betragen. Nichtbindende Elektronenpaare besetzen daher immer zuerst die äquatorialen Positionen, wie folgende Beispiele zeigen:



Da nichtbindende Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als bindende, sind die Winkel zwischen axialen und äquatorialen Bindungen in Molekülen der Typen AX_4E und AX_3E_2 im Allgemeinen kleiner als die Idealwerte 90° , 120° und 180° der regelmäßigen trigonalen Bipyramide. So betragen die Valenzwinkel im SF_4 101.6° ($F_{eq}-S-F_{eq}$) und 173.1° ($F_{ax}-S-F_{ax}$). Im ClF_3 betragen die Winkel 87.5° ($F_{ax}-Cl-F_{eq}$) und 175° ($F_{ax}-Cl-F_{ax}$). Das Molekül XeF_2 ist exakt linear. Wegen der Verschiedenartigkeit der äquatorialen und axialen Positionen treten in Molekülen der Typen AX_5 , AX_4E und AX_3E_2 auch zwei verschiedene Kernabstände $d(AX)$ auf, und zwar ist $d(A-X_{eq})$ um 5–15 % kleiner als $d(A-X_{ax})$; vgl. Tabelle 2.7.

Tab. 2.7 Kernabstände d (pm) und Valenzwinkel α ($^\circ$) in Molekülen und Ionen der Typen AX_4E und AX_3E_2

Verbindung	d_{ax}	d_{eq}	$\alpha(ax-ax/eq-eq)$
AXE_4:			
$[PF_4]^-$	174	160	168.3/99.9
SF_4	164.6	154.5	173.1/101.6
$FS-SF_3$	167.3	156.9	167.0/104.9
SeF_4	177.1	168.2	169.2/100.6
Ph_2TeF_2	200.6	211.5	175.3/96.9
Me_2TeCl_2	251	210	172.3/98.2
$[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$	186	177	173.5/92.4
$[IF_4]^+$	184	177	160/92
$ClOF_3$	171.3	160.3	170.5 (ax)
$[IO_2F]^-$	200	193	180 (ax)
XeO_2F_2	189.9	171.4	183.2 (ax)
AX_3E_2:			
ClF_3	169.8	159.8	175.4 (ax)
BrF_3	181.0	172.1	172.4 (ax)
$[XeF_3]^+[SbF_6]^-$	190.5	183.5	160.9 (ax)

Substituenten verschiedener Elektronegativität

Unter der Elektronegativität eines Atoms oder eines Restes versteht man dessen Fähigkeit, die Elektronen einer Bindung zu sich heranzuziehen. Die Elektronegativität χ nimmt im Periodensystem von links unten nach rechts oben hin zu (Kap. 4.6.2). Unter dem Einfluss stark elektronegativer Substituenten werden bindende Elektronenpaare kontrahiert. Ihre Raumbeanspruchung wird also geringer und die anderen bindenden und nichtbindenden Paare können sich mehr ausbreiten. Aus diesem Grunde nehmen die Valenzwinkel mit steigender Elektronegativität der Substituenten ab. Die folgenden Beispiele illustrieren die Größenordnung dieses Effektes:

H_2O : 104.5° / OF_2 : 103.1° wegen $\chi(\text{F}) > \chi(\text{H})$

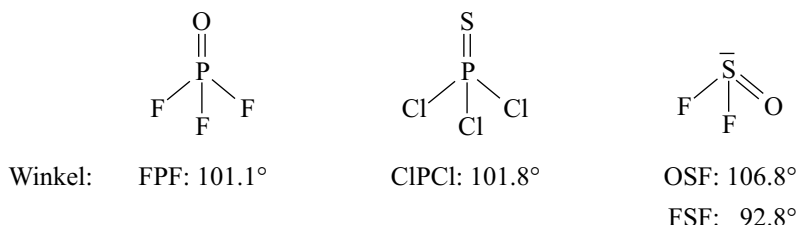
PBr_3 : 101.1° / PCl_3 : 100.3° / PF_3 : 97.8° wegen $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br})$

Weitere Beispiele finden sich in den Tabellen 2.4 bis 2.7. Bei abnehmender Elektronegativität des Zentralatoms A breiten sich nichtbindende Elektronenpaare auf dessen Oberfläche mehr aus als bindende Paare. Aus diesem Grunde werden die Valenzwinkel in der Reihe $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$ kleiner. Sind in einem Molekül Substituenten unterschiedlicher Elektronegativität vorhanden, müssen nach dem oben Gesagten die Winkel zwischen den Bindungen zu den elektronegativeren Substituenten kleiner sein als die anderen. Sind die Substituenten jedoch sehr groß, so ist zu erwarten, dass auch die sterische Behinderung die Valenzwinkel beeinflusst.

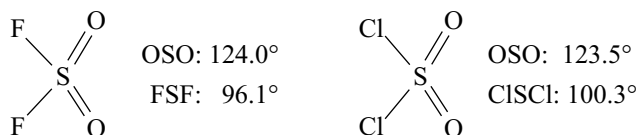
In einer trigonalen Bipyramide besetzen die elektronegativsten Substituenten immer zuerst die axialen Positionen. Das gilt beispielsweise für die Fluoratome in PCl_4F und PCl_3F_3 . Man beobachtet also bei diesen Molekülen keine stabilen Isomere mit F-Atomen in äquatorialen Positionen. In den Molekülen CH_3PF_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ befinden sich die weniger elektronegativen Methylgruppen erwartungsgemäß in der Äquatorebene.

Mehrfachbindungen

Eine Mehrfachbindung besteht im Rahmen des VSEPR-Modells aus mehr als zwei Elektronen. Das Modell sieht vor, dass sich diese Elektronen in *einer* Domäne befinden. Beispielsweise wird die lineare Geometrie von CO_2 durch die Abstoßung zweier Elektronendomänen erklärt. Wegen der größeren Elektronenzahl beanspruchen Mehrfachbindungsdomänen mehr Raum als die von Einfachbindungen. Daraus folgt, dass in Molekülen des Typs AX_3Y mit einer Mehrfachbindung $\text{A}=\text{Y}$ die Winkel $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ kleiner sind als die Winkel $\text{X}-\text{A}=\text{Y}$. In Molekülen mit Mehrfachbindungen und nichtbindenden Elektronenpaaren treten besonders starke Abweichungen von der regulären Molekülgestalt auf. Das zeigen folgende Beispiele:



In tetraedrischen Molekülen mit mehreren Mehrfachbindungen ist der zwischen diesen liegende Winkel der größte des Moleküls:



Bei trigonal-bipyramidalen Molekülen sind die Mehrfachbindungen wegen ihrer größeren Raumbeanspruchung immer in der Äquatorebene zu finden. Beispiele hierfür sind Thionyltetrafluorid SOF_4 und Xenondioxiddifluorid XeO_2F_2 . Eine Übersicht über einfache Moleküle mit ein bis zwei Mehrfachbindungen findet sich in Abbildung 2.9.

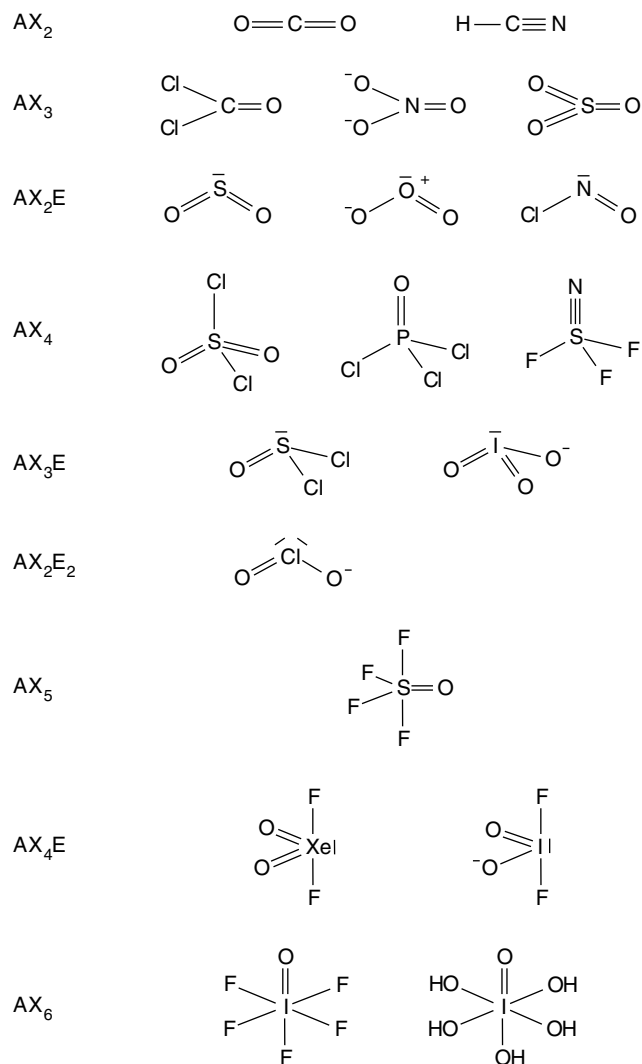


Abb. 2.9 Geometrie von Molekülen mit Mehrfachbindung.

Abschließende Bemerkungen zum VSEPR-Modell

Das Modell der Elektronenpaarabstoßung liefert eine rationelle Systematik der Strukturen kleiner Moleküle auf einer anschaulichen Grundlage. Zwar ist das Modell weitgehend empirisch und an den vorliegenden experimentellen Strukturdaten orientiert, es hat sich aber selbst bei der Prognose der Geometrie unbekannter Moleküle bewährt.²¹ Nur wenige Nichtmetallverbindungen sind bekannt, bei denen die Molekülstruktur mit dem VSEPR-

²¹ Zur theoretischen Begründung des Modells siehe: R. F. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7329. P. J. MacDougall et al., *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1842.

Modell falsch vorhergesagt wird. Dazu gehören die Ionen $[\text{BrF}_6]^-$, $[\text{SeX}_6]^{2-}$ und $[\text{TeX}_6]^{2-}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I . Diese Ionen sind vom Typ AX_6E und sollten daher eine verzerrt oktaedrische Struktur aufweisen. Tatsächlich bilden sie aber reguläre Oktaeder, d.h. das nichtbindende Elektronenpaar ist ohne stereochemischen Einfluss. Bei einer bestimmten Größe und Anzahl von Substituenten ist ohnehin zu erwarten, dass die Molekülgeometrie von den sterischen Erfordernissen bestimmt wird. Bei den Verbindungen der Übergangsmetalle gibt es jedoch eine größere Anzahl von Ausnahmen von den Vorhersagen des VSEPR-Modells.

Trotz der Erfolge und der großen Popularität der VSEPR-Methode muss kritisch angemerkt werden, dass dieses Modell nicht die wirkliche Elektronendichteverteilung in Molekülen beschreibt. Beispielsweise suggeriert das Modell, dass eine Bindung immer durch (mindestens) zwei Elektronen zustande kommt. Wie im Abschnitt 2.4 gezeigt werden wird, ergibt die Theorie der chemischen Bindung, dass in den meisten Molekülen Mehrzentrenbindungen vorliegen, wobei *ein* Elektronenpaar auch für die Bindungen zu *zwei* Substituenten verantwortlich sein kann. Beispiele hierfür sind die Moleküle XeF_2 und SF_6 . Andererseits können Bindungen zwischen zwei Atomen auch durch nur ein sowie durch drei Elektronen vermittelt werden. Kovalente Bindungen werden also nicht immer durch Elektronenpaare begründet. Man sollte daher die Elektronendomänen des VSEPR-Modells als lokale Anhäufungen von Elektronendichte zwischen den aneinander gebundenen Atomen betrachten und nicht als Elektronenpaare. Diese Anhäufungen kommen durch die Anziehung der Elektronen durch die beiden Atomrümpfe zustande.

Die VSEPR-Methode versagt auch bei einfachen Problemen, wie dem O_2 -Molekül, das paramagnetisch ist, weil es zwei ungepaarte Elektronen enthält, so dass die oben angegebene LEWIS-Formel nicht korrekt ist. Zwar wird die gewinkelte Struktur des Carbens CH_2 richtig vorhergesagt, allerdings steht in diesem paramagnetischen Molekül mit Triplett-Grundzustand der gefundene Winkel $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ von 131.5° im klaren Widerspruch zur VSEPR-Erwartung ($<120^\circ$). Man darf daher diese anschaulichen Modellvorstellungen nicht überbewerten. Exakte Lösungen des Strukturproblems von Molekülen sind nur von einer exakten quantenmechanischen Theorie zu erwarten. Diese wird im Abschnitt 2.4 behandelt.

2.3 Molekülsymmetrie und Punktgruppensymbole

Für viele Zwecke ist es notwendig, nicht nur die ungefähre Molekülgeometrie, sondern auch die Molekülsymmetrie zu kennen. Das gilt für Chemiker vor allem dann, wenn Molekülspektren auszuwerten sind, aber auch, wenn es die Bindungsverhältnisse in mehratomigen Molekülen zu analysieren gilt. Darüber hinaus ist die Beschäftigung mit der Symmetrie von Gegenständen eine ästhetische Erfahrung, da viele Objekte, die wir als besonders schön und harmonisch gestaltet empfinden, diese Qualität aufgrund ihrer Symmetrie und ihrer Proportionen aufweisen.

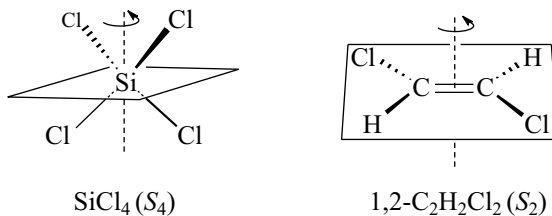
Die Symmetrie eines Moleküls ergibt sich aus dessen Verhalten gegenüber bestimmten *Symmetrioperationen*. Diese sollen an einigen Beispielen erläutert werden. Man betrachte die beiden gewinkelten Moleküle H_2O und HOCl :



Das H_2O -Molekül kann um eine Achse, die den Valenzwinkel halbiert, gedreht werden und kommt nach einer Drehung um 180° in eine Lage, die von der Ausgangslage ununterscheidbar ist. Nach einer weiteren Drehung um 180° befindet sich das Molekül wieder in der Ausgangslage. Eine solche Drehung nennt man Symmetrieeoperation, die *Drehachse* (Symbol: C) heißt ein *Symmetrieelement* des Moleküls. Die Zähligkeit n der Drehachse wird als Index angegeben (C_n); nach n -maliger Drehung um $2\pi/n$ befindet sich das Molekül wieder in der Ausgangslage. Beim H_2O -Molekül gibt es also das Symmetrieelement C_2 , eine zweizählige Drehachse. Das HOCl -Molekül weist dagegen keine zweizählige Achse auf sondern nur eine C_1 -Achse, die bei allen Molekülen vorhanden ist. Dieses Symmetrieelement ist trivial und wird daher im Allgemeinen nicht besonders erwähnt.

Ein weiteres Symmetrieelement des H_2O -Moleküls ist die *Spiegelebene* (Symbol: σ), die den Valenzwinkel halbiert und senkrecht auf der Molekülebene steht. Das O-Atom liegt also in der Spiegelebene. Fällt man nun in Gedanken von einem H-Atom das Lot auf diese Ebene und verlängert diese Gerade um den gleichen Betrag, kommt man zum Ort des zweiten H-Atoms. Eine derartige Spiegelung beider H-Atome an der Ebene σ vertauscht zwar die beiden Atome, jedoch ist auch hier der Endzustand vom Ausgangszustand ununterscheidbar. Eine derartige Spiegelebene ist beim HOCl -Molekül kein Symmetrieelement. Ein gemeinsames Symmetrieelement von H_2O und HOCl ist allerdings eine Spiegelebene, die mit der Molekülebene zusammenfällt. Dieses Symmetrieelement ist bei allen planaren Molekülen vorhanden.

Eine besondere Symmetrieeoperation ist die Drehspiegelung, d.h. die Drehung um eine Achse C_n und nachfolgende Spiegelung an einer zu dieser Achse senkrechten Ebene. Man spricht in diesem Fall von einer *Symmetrieeoperation zweiter Art*. Das entsprechende Symmetrieelement heißt *Drehspiegelachse* und erhält das Symbol S_n , wobei n die Zähligkeit der Drehachse angibt. Die Reihenfolge von Drehung und Spiegelung ist beliebig. Moleküle mit Drehspiegelachsen sind z.B. SiCl_4 (S_4 , halbiert den Winkel ClSiCl) und *trans*-1,2-Dichlorethen ClHC=CHCl (S_2 , geht durch die C-Atome).



Die vierte Symmetrieeoperation neben Drehung, Spiegelung und Drehspiegelung ist die Inversion, d.h. die Spiegelung aller Atome an einem Punkt, den man *Symmetrie-* oder *Inversionszentrum* nennt (Symbol: i). Eine solche Operation ist beispielsweise beim linearen Molekül CO_2 möglich. Der Punkt i liegt im Kern des C-Atoms. Die Inversion besteht darin, dass man irgendein Atom des Moleküls mit i verbindet und diese Strecke um den gleichen Betrag verlängert. Dann muss am Endpunkt dieser Geraden ein gleichartiges Atom vorhanden sein, wenn das Molekül *punktsymmetrisch* sein soll. Über ein

Inversionszentrum verfügen auch die Moleküle XeF_4 (quadratisch), SF_6 (oktaedrisch) und C_6H_6 (sechseckig). Für solche Moleküle gilt in der Schwingungsspektroskopie das *Alternativverbot*, wonach die Normalschwingungen entweder im Infrarot- oder im Ramanspektrum aktiv sind (und nicht in beiden gleichzeitig). Beispielsweise sind die asymmetrische Valenzschwingung sowie die Deformationsschwingung von Molekülen wie CO_2 oder XeF_2 infrarotaktiv, während die symmetrische Valenzschwingung Raman-aktiv ist. Man beobachtet also im IR-Spektrum zwei Banden und im Ramanspektrum nur eine Linie.²²

Eine bei allen Molekülen mögliche und daher meistens nicht besonders erwähnte Symmetrioperation ist die Identität (Symbol: E), wonach jedes Molekül mit sich selbst identisch ist. Diese Operation entspricht einer Drehung um C_1 , also um 360° . Die sonstigen Drehachsen und die zugehörigen Drehwinkel φ sind in folgender Übersicht mit leicht zu merkenden Beispielen zusammengefasst:

C_2 :	$\varphi = 180^\circ$	H_2O
C_3 :	$\varphi = 120^\circ$	BF_3
C_4 :	$\varphi = 90^\circ$	XeF_4
C_5 :	$\varphi = 72^\circ$	$[\text{C}_5\text{H}_5]^-$
C_6 :	$\varphi = 60^\circ$	C_6H_6
C_∞ :	φ beliebig	lineare Moleküle

Als „unendlich-zählige“ Drehachse C_∞ wird eine Achse bezeichnet, bei der um einen beliebigen Winkel gedreht werden kann, was nur bei linearen Molekülen möglich ist.

Ein Molekül gilt als besonders symmetrisch, wenn es möglichst viele verschiedenartige Symmetrieelemente besitzt. In diesem Sinne ist H_2O mit den Symmetrieelementen C_2 und 2σ von höherer Symmetrie als HOCl , das nur das Symmetrieelement σ aufweist. In Tabelle 2.8 sind die vier Symmetrieeoperationen noch einmal zusammengefasst.

Tab. 2.8 Symmetrieeoperationen und Symmetrieelemente

Symmetrieeoperation	Symmetrieelement	Symbol	wichtigste Typen
Drehung	Drehachse	C	$C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_\infty$
Spiegelung	Spiegelebene	σ	$\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
Drehspiegelung	Drehspiegelachse	S	S_2, S_4
Inversion	Inversionszentrum	i	

Zur Charakterisierung der Symmetrie eines Moleküls gibt man nun aber nicht alle vorhandenen Symmetrieelemente direkt an, sondern man bedient sich bestimmter Symbole, die nach dem in Abbildung 2.10 dargestellten Schema für jedes Molekül abgeleitet werden können. Diese Symbole werden als *Punktgruppensymbole* bezeichnet. Sie symbolisieren bestimmte Symmetrieklassen oder -typen.

²² Daneben gibt es noch schwächere Signale für Kombinations- und Oberschwingungen.

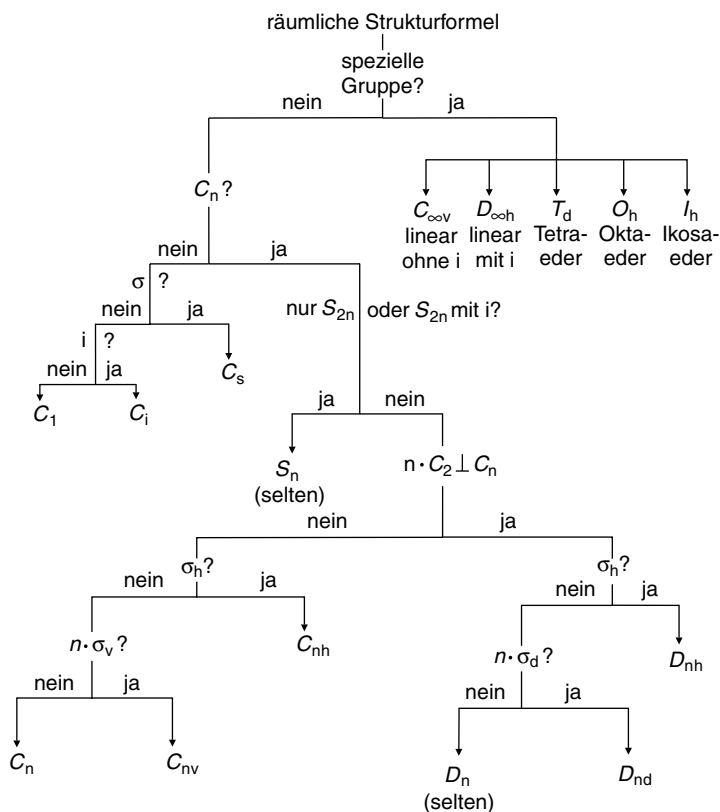


Abb. 2.10 Fließschema zur Ermittlung der Punktgruppensymmetrie von Molekülen.

Punktgruppensymbole bestehen aus einem großen Buchstaben und einem Index. Der Index besteht seinerseits aus einer Zahl, einem kleinen Buchstaben oder aus beidem. Moleküle von besonders hoher Symmetrie erhalten eigene Symbole: T_d steht für Tetraeder (CH_4 , P_4), O_h für Oktaeder ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PCl}_6]^-$) und I_h für Ikosaeder ($[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$). Diese Polyeder (Abb. 2.11) werden von gleichseitigen Dreiecken eingehüllt. Bei ihnen sind alle Ecken äquivalent, d.h. gleichberechtigt.

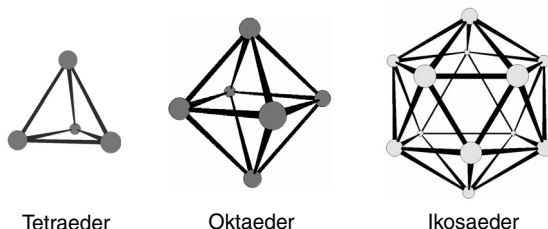


Abb. 2.11 Polyeder von besonders hoher Symmetrie: *Tetraeder* mit 24 Symmetrieoperationen (8 C_3 , 3 C_2 , 6 S_4 , 6 σ_d , E); *Oktaeder* mit 48 Symmetrieoperationen (8 C_3 , 6 C_2 , 6 C_4 , i , 8 S_6 , 6 S_4 , 3 σ_h , 6 σ_d , E); *Ikosaeder* mit 120 Symmetrieoperationen (z.B. 12 C_5 , 10 C_3 , 15 C_2 , i , ...).

Zu den speziellen Punktgruppen zählt man auch die linearen Moleküle. Lineare Moleküle ohne Inversionszentrum erhalten das Symbol $C_{\infty v}$. Einige Beispiele sind: N_2O , $ClCN$, OCS und $[SCN]^-$. Diese Moleküle weisen eine ∞ -zählige Drehachse auf (C_∞). Die Achse mit der höchsten Zähligkeit betrachtet man nun stets als *vertikale Achse* und gibt ihr den Index „v“, im vorliegenden Fall also $C_{\infty v}$. Weitere Symmetrieelemente der $C_{\infty v}$ -Moleküle sind die unendlich vielen Spiegelebenen, die die Molekülachse enthalten und die daher ebenfalls vertikal genannt werden (σ_v).

Lineare Moleküle mit Inversionszentrum erhalten das Symbol $D_{\infty h}$. Beispiele sind die Moleküle CO_2 , CS_2 , XeF_2 , C_3O_2 sowie die Ionen $[NO_2]^+$, $[N_3]^-$ und $[HF_2]^-$. Auch bei diesen Molekülen liegt eine $C_{\infty v}$ -Achse vor. Senkrecht zu dieser Achse sind jedoch jetzt zusätzlich unendlich viele C_2 -Achsen vorhanden. Damit handelt es sich um die so genannte *Diedersymmetrie* (Symbol: D). Die Diedersymmetrie ist eine besonders hohe Symmetrie, die immer dann vorliegt, wenn senkrecht zur höchstzähligen Achse C_n genau n zweizählige Achsen vorhanden sind: $nC_2 \perp C_n$.

Andere Beispiele für Diedermoleküle sind BF_3 , XeF_4 , PF_5 und IF_7 . Der Index „h“ in einem Punktgruppensymbol steht für „horizontal“ und besagt, dass senkrecht zur höchstzähligen Achse (C_{nv}) eine Spiegelebene σ_h vorhanden ist. Dies ist beim CO_2 und den anderen Diedermolekülen der Fall; daraus ergibt sich das Symbol $D_{\infty h}$ für die genannten Moleküle.

Nach diesen Erläuterungen können nun die Symbole für beliebige Moleküle nach dem in Abbildung 2.10 gegebenen Schema ermittelt werden. Nach Aussonderung der speziellen Gruppen ist die erste Frage die nach einer mindestens zweizähligen Drehachse (C_n). Ist keine solche Achse vorhanden, können wenigstens eine Spiegelebene σ und/oder ein Inversionszentrum i Symmetrieelemente sein. Ein Molekül ohne jede Symmetrie erhält das Symbol C_1 (z.B. $CFCIBrI$). Besitzt das Molekül eine C_n -Achse, sind nur höchst selten eine geradzählige Drehspiegelachse S_{2n} und eventuell ein Inversionszentrum i die einzigen weiteren Symmetrieelemente (Gruppe S_n). Meistens sind weitere Drehachsen (z.B. C_2) oder Spiegelebenen (σ_v , σ_h , σ_d) vorhanden.

Das Symbol σ_d steht für eine diagonale Spiegelebene, das ist eine in der Mitte zwischen zwei C_2 -Achsen eines Diedermoleküls liegende vertikale Spiegelebene. Beispielsweise weist das trigonal-planare BF_3 -Molekül folgende Symmetrieelemente auf: C_3 , $3C_2 \perp C_3$, σ_h , $3\sigma_d$. Das Punktgruppensymbol ist daher D_{3h} . Weitere Beispiele finden sich in Tabelle 2.9.

Alle Punktgruppen, die eine mehr als zweizählige Drehachse (C_3 , C_4 , ...) oder Drehspiegelachse (S_3 , ...) enthalten, heißen entartet. Zu den *entarteten Punktgruppen* gehören viele hochsymmetrische Moleküle einschließlich der linearen, tetraedrischen, oktaedrischen und ikosaedrischen. Bei entarteten Punktgruppen kommt es zu entarteten Moleküleigenschaften wie entarteten Molekülorbitalen und Molekülschwingungen. Entartet heißen Orbitale oder Schwingungen, wenn sie die gleiche Energie aufweisen. Dies wird im weiteren Verlaufe dieses Kapitels deutlich werden.

Oft wird der Begriff *lokale Symmetrie* benutzt. Darunter versteht man die Symmetrie eines Molekülteils, für den man sich besonders interessiert. Beispielsweise hat die Aminogruppe im pyramidalen Chloraminmolekül $Cl-NH_2$ die Symmetrie C_{2v} , obwohl das Molekül als Ganzes nur die Symmetrie C_s aufweist.

Tab. 2.9 Punktgruppensymbole wichtiger Molekültypen

Molekültyp	Geometrie	Beispiele	Punktgruppe
AB ₂	linear	CO ₂ , XeF ₂ , C ₃ O ₂	D _{∞h}
	gewinkelt	SO ₂ , [NO ₂] ⁻	C _{2v}
ABC	linear	COS, N ₂ O	C _{∞v}
	gewinkelt	HOCl, ClNO	C _s
AB ₃	trigonal-planar	BCl ₃ , [NO ₃] ⁻	D _{3h}
	trigonal-pyramidal	PH ₃ , XeO ₃	C _{3v}
AB ₂ C	planar	BClF ₂ , ClNO ₂	C _{2v}
	pyramidal	CINH ₂ , OSCI ₂	C _s
AB ₄	tetraedrisch	[ClO ₄] ⁻ , [BF ₄] ⁻	T _d
	quadratisch	XeF ₄	D _{4h}
AB ₃ C	tetraedrisch	OPCl ₃ , [S ₂ O ₃] ²⁻	C _{3v}
AB ₅	trigonal-bipyramidal	PF ₅	D _{3h}
AB ₆	oktaedrisch	SF ₆	O _h
AB ₅ C	oktaedrisch	SClF ₅	C _{4v}

2.4 Die kovalente Bindung

In Molekülen werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten, die Atome haben dabei jedoch ihre ursprüngliche Identität verloren und etwas Neues ist entstanden. Chemiker neigen aber dazu, die Bildung von Molekülen modellmäßig so zu interpretieren, dass in den Molekülen noch immer die ursprünglichen Atome zu erkennen sind (Modell der *atoms in molecules*, AIM).²³ Um das Zustandekommen von Molekülen auf der Basis der Quantentheorie zu erklären, gibt es zwei theoretische Ansätze, nämlich die Valenzbindungs(VB)-Theorie und die Molekülorbital(MO)-Theorie. Beide Theorien wurden parallel zueinander entwickelt, und zwar von WALTER H. HEITLER, FRITZ W. LONDON und LINUS PAULING (VB-Theorie) bzw. FRIEDRICH HUND und ROBERT S. MULLIKEN (MO-Theorie). In der Anorganischen Chemie hat sich die MO-Theorie als bei weitem überlegen erwiesen;²⁴ nur sie wird daher hier behandelt.

²³ Eine gute Einführung findet sich im Internet unter: <http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/>.

²⁴ B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding – The Qualitative Molecular Orbital Approach*, Academic, New York, 1979. T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985. J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, Wiesbaden, 3. Aufl., 2006.

Die wesentlichen Grundlagen aller Bindungstheorien für Moleküle sind COULOMB's Gesetz, das PAULI-Prinzip und HEISENBERG's Unschärferelation, die alle bereits zum Verständnis der Atome erforderlich sind. Wie in den Atomen bewegen sich die Elektronen auch in den Molekülen so um die Atomkerne, dass sich die COULOMB-Anziehung durch die Atomkerne und die COULOMB-Abstoßung durch die übrigen Elektronen auf der einen Seite (potentielle Energie) mit der Zentrifugalkraft (kinetische Energie) auf der anderen Seite die Waage halten. Die MO-Theorie geht nun davon aus, dass sich die Elektronen eines Moleküls nicht bevorzugt in der Nähe bestimmter Kerne aufhalten, sondern über das ganze Kerngerüst delokalisiert sind. Sie befinden sich also nicht mehr in Atomorbitalen (AOs), die zu bestimmten Atomkernen gehören, sondern in MOs, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Insbesondere sind sie nicht unterscheidbar.

Um dieses Modell zu entwickeln, betrachtet man zweckmäßig das einfachste aller Moleküle, das Ion $[\text{H}_2]^+$, das aus nur zwei Kernen und einem Elektron besteht. Nachdem man bei diesem Molekül-Ion die Vorgehensweise verstanden hat, kann man das Modell auf H_2 und andere Mehrelektronenmoleküle erweitern, indem man ähnlich argumentiert wie beim Aufbau der Mehrelektronenatome. Man nimmt an, dass die beim $[\text{H}_2]^+$ erfolgreichen theoretischen Ansätze sinngemäß auf andere homonukleare zweiatomige Moleküle übertragen werden können.²⁵ Für die MO-Theorie hat daher das Ion $[\text{H}_2]^+$ eine ähnliche Bedeutung wie das H-Atom für die Atomtheorie.

2.4.1 Das Molekül-Ion $[\text{H}_2]^+$

Das Molekül-Ion $[\text{H}_2]^+$ entsteht bei der Ionisierung von H_2 in einer elektrischen Gasentladung oder in der Ionenquelle eines Massenspektrometers. Bei beiden Prozessen wird die Ionisierung durch den Zusammenstoß mit schnellen Elektronen bewirkt, deren kinetische Energie größer als die Ionisierungsenergie von H_2 (15.4 eV) sein muss:



Der für $[\text{H}_2]^+$ spektroskopisch ermittelte Gleichgewichtskernabstand beträgt $d = 106 \text{ pm} = 2.00 a_0$ (a_0 : atomare Längeneinheit 52.9 pm). Die Bindungsenthalpie ist mit 269 kJ mol^{-1} wesentlich kleiner als beim H_2 -Molekül (457 kJ mol^{-1}). Die Molekülsymmetrie von $[\text{H}_2]^+$ ist $D_{\infty h}$.

Das Elektron des $[\text{H}_2]^+$ bewegt sich im Feld zweier Atomkerne; die MOs müssen daher *Zweizentrenorbitale* sein. Es ist nun das entscheidende Problem der MO-Theorie, geeignete Einelektronen-Wellenfunktionen ψ zu finden, mit denen ein solcher Elektronenzustand beschrieben werden kann. Aber selbst wenn man solche Funktionen gefunden hat, kann die SCHRÖDINGER-Gleichung nicht exakt gelöst werden, weil die potentielle Energie

²⁵ W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, VCH, Weinheim, **1978**. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw Hill, New York, **1982**. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**. W. Kutzelnigg in Z.B. Maksic (Herausg.), *The Concept of the Chemical Bond*, Kap. 1, Springer, Berlin, **1990**, S. 1. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**.

eines Elektrons im Feld zweier gegeneinander schwingender Kerne²⁶ nur näherungsweise ermittelt werden kann. Die MO-Theorie macht daher schon beim einfachsten Molekül von Näherungen Gebrauch. Die erste dieser Vereinfachungen ist die BORN-OPPENHEIMER-Näherung, die besagt, dass die Schwingungsbewegung der Atomkerne wegen deren großer Masse sehr viel langsamer ist als die Bewegungen der leichteren Elektronen, so dass beide getrennt behandelt werden können. Man kann daher annehmen, dass die Elektronenbewegung unabhängig von den Kernbewegungen ist. Das bedeutet, dass die Atomkerne bei der Entwicklung der Theorie als ruhend angesehen werden.

Die Methode, die man zur mathematischen Konstruktion geeigneter Mehrzentren-Wellenfunktionen benutzt, besteht darin, dass man eine *Linearkombination von Atomfunktionen*, d.h. von Einzentrenfunktionen, verwendet. Man spricht daher von der LCAO-Näherung (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Zur Unterscheidung von Einzentren- und Mehrzentrenfunktionen werden wir von nun an die Wellenfunktionen von MOs mit ψ und die wasserstoffähnlichen Einzentrenfunktionen mit ϕ bezeichnen.

Die LCAO-Näherung

Die beiden Atomkerne des Wasserstoffmolekül-Ions seien mit A und B bezeichnet. Sie sollen sich im experimentell ermittelten Kernabstand befinden. An jedem Kern gibt es ein kugelsymmetrisches 1s-Orbital. Diese Orbitale überlappen sich in der Region zwischen den beiden Kernen (Abb. 2.12).

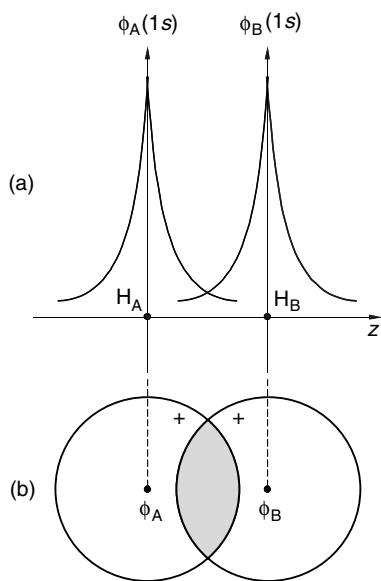


Abb. 2.12 Überlappung zweier 1s-Orbitale zweier H-Atome im Molekülion $[\text{H}_2]^+$. (a) Profildarstellung der Wellenfunktionen; (b) Projektionen der Orbitale in die Molekülebene.

Das Elektron bewegt sich nun mit größter Wahrscheinlichkeit im kernnahen Raum. Befindet es sich gerade in der Nähe des Kerns A, so wird es vom Kern B nur wenig beeinflusst werden. Wäre der Kern B gar nicht vorhanden, würde sich das Elektron am Kern A

²⁶ Alle Atomkerne eines Moleküls schwingen auch bei 0 K gegeneinander (*Nullpunktschwingung*), um die Unbestimmtheitsrelation zu erfüllen; siehe Kap. 4.7.1.

im $1s$ -Orbital aufhalten. Man wird daher annehmen dürfen, dass das MO in der Nähe des Kerns A dem $1s$ -Orbital des H-Atoms ähnelt. Entsprechendes gilt für den Kern B. Wenn man daher die Beeinflussung des $1s$ -Orbitals am Kern A durch den Kern B und umgekehrt zunächst vernachlässigt, kann man das MO von $[\text{H}_2]^+$ im Grundzustand durch folgende Linearkombination annähern:

$$\psi = c_1 \cdot \phi_A(1s) + c_2 \cdot \phi_B(1s)$$

Die linearen Koeffizienten c gestatten es, sozusagen beliebige Mischungen der beiden Atomfunktionen herzustellen. Normalerweise benutzt man diese Gleichung jedoch in der Form:

$$\psi = N [\phi_A(1s) + \lambda \cdot \phi_B(1s)] \quad (2.7)$$

N : Normierungsfaktor

λ : Mischungskoeffizient

Der Normierungsfaktor N sorgt dafür, dass die Funktion nach Quadrierung bei der Integration über das gesamte Volumen die richtige Anzahl von Elektronen, hier 1, ergibt. Der Mischungskoeffizient λ gibt an, mit welchem relativen Gewicht die beiden AOs in das MO eingehen. Er ist daher ein Maß für die Polarität des Moleküls bzw. für die Polarisierung des MOs. Im Prinzip kann λ je nach Art der beiden Atome beliebige Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Im Falle von $[\text{H}_2]^+$ müssen die Gewichte beider AOs aus Symmetriegründen natürlich gleich groß sein. Da es die Elektronendichte ist, die $D_{\infty h}$ -Symmetrie aufweist, und da die Elektronendichte durch die Quadrate $(c_1\phi_A)^2$ und $(c_2\phi_B)^2$ beschrieben wird, gilt für $A = B$: $c_1^2 = c_2^2$. Das bedeutet: $c_1 = c_2$ bzw. $c_1 = -c_2$ oder $\lambda = \pm 1$. Daraus folgt, dass die Linearkombination (2.7) zwei MOs ψ^+ und ψ^- beschreibt, nämlich:

$$\psi^+ = N^+ (\phi_A + \phi_B) \quad \text{mit } N^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (2.8)$$

$$\psi^- = N^- (\phi_A - \phi_B) \quad \text{mit } N^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (2.9)$$

In den Normierungsfaktoren tritt das Überlappungsintegral

$$S = \int \phi_A^* \phi_B \, d\tau$$

auf, das über alle Volumenelemente $d\tau$ integriert und das positiv ist, wenn in der Überlappungsregion beide Wellenfunktionen gleiches Vorzeichen haben; andernfalls ist es negativ. Ein positives Überlappungsintegral bedeutet Bindung, ein negativer Wert von S bedeutet Abstoßung („Antibindung“). Die beiden Zweizentrenfunktionen in den Gleichungen 2.8 und 2.9 können nun verwandt werden, um die Energie des Ions $[\text{H}_2]^+$ als Funktion des Kernabstandes R zu ermitteln. Durch Einsetzen von ψ^+ bzw. ψ^- in die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathbf{H} \psi = E_c \psi$$

erhält man zunächst die Gesamtenergie $E_c = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$ des Elektrons, wobei man für seine potentielle Energie E_{pot} nach COULOMB's Gesetz folgenden Ansatz macht: