## Chemie der Nichtmetalle

Synthesen – Strukturen – Bindung – Verwendung

4., vollständig neu bearbeitete Auflage

# Auch von Interesse:



Huheey, Keiter, Keiter *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität* Steudel (Hrsg.), 4. Auflage, 2012 ISBN: 978-3-11-024908-8, e-ISBN 978-3-11-024908-8



Allgemeine und Anorganische Chemie Riedel, Meyer, 11. Auflage, 2013 ISBN: 978-3-11-026919-2, e-ISBN: 978-3-11-027013-6



Riedel Moderne Anorganische Chemie Meyer (Hrsg.), 4. Auflage, 2012 ISBN: 978-3-11-024900-2, e-ISBN: 978-3-11-024901-9 **Ralf Steudel** 

# Chemie der Nichtmetalle

Synthesen – Strukturen – Bindung – Verwendung

4., vollständig neu bearbeitete Auflage Unter Mitarbeit von Ingo Krossing

**DE GRUYTER** 

Autor

Professor Dr. Ralf Steudel Technische Universität Berlin Institut für Chemie Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin E-Mail: steudel@sulfur-research.de

Das Buch enthält 133 Abbildungen und 57 Tabellen.

ISBN 978-3-11-030439-8 e-ISBN 978-3-11-030797-9

#### Library of Congress Cataloging-in-Publication data

A CIP catalog record for this book has been applied for at the Library of Congress.

#### Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen National-bibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

© 2014 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

Satz: Dörlemann Satz GmbH & Co. KG, Lemförde Druck und Bindung: Hubert & Co. GmbH und Co. KG, Göttingen Titelbild: Mit freundlicher Genehmigung der Bayernoil Raffineriegesellschaft mbH – Foto: Jürgen Sturany © Gedruckt auf säurefreiem Papier Printed in Germany www.degruyter.com

## Vorwort zur 4. Auflage

Die Anorganische Chemie befindet sich in einer stürmischen Entwicklung, und jedes Jahr erscheinen Hunderte von Originalveröffentlichungen, die unser Wissen auch um die nichtmetallischen Elemente, ihre Verbindungen und deren Verwendung sowie über die ihnen zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften vertiefen und verbessern. Ebenso werden die theoretischen Konzepte der Molekülchemie laufend durch neue Forschungsarbeiten verfeinert. Diesen Entwicklungen Rechnung zu tragen wurde die nunmehr 4. Auflage dieses Werkes vollständig aktualisiert.

Dieses Buch, das seit vier Jahrzehnten im deutschsprachigen Raum eingeführt ist, wendet sich an Studierende der Chemie in allen Stufen der Ausbildung vom Bachelor bis zur Promotion. Nachdem die früheren Auflagen an den Hochschulen und Fachhochschulen freundlich aufgenommen und darüber hinaus in mehrere Sprachen übersetzt wurden, hoffte ich, dass diese Ausgabe ebenso viele Leser finden möge.

Das Werk ist in einen theoretischen Teil I und einen umfangreicheren stofflichen Teil II eingeteilt. Im ersten Teil, der jetzt 148 Seiten umfasst, werden die Strukturen und Bindungsverhältnisse von Molekülen und wichtigen Salzen erläutert. Die kovalente Bindung in Molekülen wird dabei auf der Grundlage der Molekülorbital-Theorie erklärt. Darüber hinaus enthält dieser Teil eine kurze Beschreibung der Ionenbindung und der VAN DER WAALS-Wechselwirkung, er widmet sich aber besonders ausführlich den experimentell zugänglichen Bindungseigenschaften, die zur Charakterisierung von kovalenten Bindungen unerlässlich sind. Dazu gehören unter anderem die Bindungsenergie, der Kernabstand und die Polarität.

Im Stofflichen Teil II werden die nichtmetallischen Elemente und ihre wichtigsten und interessantesten Verbindungen behandelt, wobei die Reihenfolge der Kapitel der Stellung der Elemente im Periodensystem entspricht. Dabei wird besonderer Wert darauf gelegt, die zahlreichen praktischen Anwendungen der entsprechenden Verbindungen und Produkte im täglichen Leben und ihre Bedeutung für die Materialwissenschaft, die Industrie, die Landwirtschaft, den Umweltschutz und andere Bereiche darzulegen.

Die Literatur wurde bis zum Sommer 2013 berücksichtigt. Die zahlreichen im Text angegebenen Hinweise auf die Originalliteratur haben den Zweck, über neuere Quellen einen Einstieg in die betreffenden Sachverhalte zu ermöglichen. Die Zahl dieser Zitate wurde um 15 % auf jetzt 800 erhöht. Nicht immer sind dabei die zitierten Autoren diejenigen, denen der Verdienst um eine bestimmte Entdeckung oder Erfindung zukommt, insbesondere bei Übersichtsartikeln. 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<sup>1</sup>) und der Chemischen Technologie (z. B. ULLMANN, WINN-ACKER-KÜCHLER, BÜCHER-MORETTO-WODITSCH<sup>2</sup>), die jedoch nach wie vor außerordentlich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, VCH, Weinheim, zahlreiche Bände.

 <sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim. Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Band 3: Anorganische Grundstoffe, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
 K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch (Herausg.), Industrielle Anorganische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

wichtige Quellen für verlässliche Informationen sind. Solchen Nachschlagewerken, 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).

Prof. Dr. Ingo Krossing hat dankenswerter Weise bei der vorherigen Auflage an der Aktualisierung der Kapitel 2 (Bindungstheorie), 10 (Phosphor, Arsen) und 13.1 (Fluor) mitgewirkt. Jetzt wurde aber der gesamte Text von mir auf den neuesten Stand gebracht, wobei unter anderem BADERS AIM-Theorie eingeführt wurde, die Speicherung von Wasserstoff als Energieträger und seine Aktivierung durch frustrierte LEWIS-Paare wurden aufgenommen, die Säuren und schwach koordinierenden Anionen wurden neu bearbeitet, für die Industriegase H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurden weitere großtechnische Anwendungen eingefügt, das Kapitel über das "Wundermaterial" Graphen wurde stark erweitert, das aktuelle Gebiet der Bor-Stickstoff-Verbindungen wurde um viele Neuigkeiten ergänzt, und die Rolle der N-heterocyclischen Carbene zur Stabilisierung von Doppelbindungen bei den schwereren Nichtmetallen wird erläutert. Überhaupt wurde die Darstellung von polaren Doppelbindungen in LEWIS-Formeln durch die Bedeutung der ionischen Bindungen ergänzt.

Auch wurden die enormen Fortschritte berücksichtigt, die auf dem Gebiet der Silicium-Chemie in den letzten Jahren erzielt worden sind. Die Ausführungen zu solvatisierten Elektronen in Ammoniak und Wasser wurden ebenfalls neu geschrieben. Schließlich sind auch neue Phosphorallotrope und -polykationen sowie neue Edelgasverbindungen hinzu gekommen. Zahlreiche Gleichungen und Graphiken wurden überarbeitet, und das Sachregister wurde wesentlich erweitert; dadurch ist der Gesamtumfang leicht angestiegen.

Dieses Lehrbuch hat im Laufe der Jahre von vielen stimulierenden Diskussionen mit Studierenden, Doktoranden und Kollegen profitiert, denen ich für ihre Hinweise danke. Anregungen und Kritik der Leser sind immer willkommen. Dem Verlag de Gruyter, insbesondere Frau Julia Reindlmeier, danke ich für die konstruktive und immer angenehme Zusammenarbeit.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 2013

Ralf Steudel, TU Berlin

# Inhalt

## Teil I: Die chemische Bindung und Moleküleigenschaften

1	Einfü	ihrung .		3
2	Die c	hemische	Bindung	9
	2.1	Die Ione	enbindung	10
		2.1.1	Einführung	10
		2.1.2	Die Ionisierungsenergie	10
		2.1.3	Die Elektronenaffinität	12
		2.1.4	Ionenkristalle 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	Molekü	le und ihre Geometrie	25
		2.2.1	Strukturbestimmungsmethoden	25
		2.2.2	Die VSEPR-Methode zur Strukturermittlung	26
	2.3	Molekü	lsymmetrie und Punktgruppensymbole	36
	2.4	Die kov	alente Bindung	41
		2.4.1	Das Molekül-Ion $[H_2]^+$	42
		2.4.2	Das Molekül H <sub>2</sub>	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 $D_{mh}$	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 koo	rdinative Bindung	79
	2.6	Hyperko	oordinierte oder hypervalente Verbindungen	83
	2.7	Quanter	chemische Berechnung von Struktur und Eigenschaften	
		von Mo	lekülen	90
		2.7.1	Physikalische Grundlagen: <i>ab initio</i> -Methoden	90
		2.7.2	Näherungen für die Wellenfunktion/Molekülorbitale	91
		2.7.3	Ab initio-Methoden: Näherungen für den HAMILTON-Operator	95
		2.7.4	Ab initio-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 $S_4N_4$	101
		2.7.8	Berechnung physikalischer Messgrößen	103

3	Die v.	AN DER WAALS-Wechselwirkung
	3.1	Der Dipoleffekt
	3.2	Der Induktionseffekt
	3.3	Der Dispersionseffekt
	3.4	VAN DER WAALS-Radien
	3.5	Van der Waals-Moleküle
4	Bindu	Ingseigenschaften
	4.1	Allgemeines
	4.2	Bindungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie
		4.2.1 Zweiatomige Moleküle
		4.2.2 Mehratomige Moleküle
		4.2.3 Warum ist Sauerstoff gasförmig und Schwefel fest? 123
	4.3	Der Kernabstand
	4.4	Die Valenzkraftkonstante
		4.4.1 Zweiatomige Moleküle
		4.4.2 Zweiatomige Gruppen
		4.4.3 Dreiatomige Moleküle
	4.5	Zusammenhänge zwischen den Bindungseigenschaften
	4.6	Polarität kovalenter Bindungen und Elektronegativität
		4.6.1 Allgemeines
		4.6.2 Elektronegativitäten
		4.6.3 Das Bindungsmoment
	4.7	Elektronendichteverteilung in Molekülen und Kristallen 146

#### Teil II: Chemie der Nichtmetalle

5	Wasse	stoff
	5.1	Elementarer Wasserstoff
	5.2	Vasserstoff-Ionen H <sup>+</sup>
	5.3	Väuren
	5.4	Basen
	5.5	Die relative Stärke von Säuren und Basen
		5.1 Verdünnte Lösungen
		5.2 Konzentrierte und wasserfreie Säuren
	5.6	Die Wasserstoffbrückenbindung
		6.1 Allgemeines
		6.2 Allgemeine Eigenschaften von Wasserstoffbrücken 171
		6.3 Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken 173
		6.4 Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen
		6.5 Theorie der Wasserstoffbrückenbindung
	5.7	Vasserstoffverbindungen (Hydride)
		5.7.1 Allgemeines
		Kovalente Hydride         190
		$H_2$ als Komplexligand
		7.4 Salzartige Hydride
		7.5 Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride) 196

6	Bor			99					
	6.1	Allgeme	eines	99					
	6.2	2 Bindungsverhältnisse							
		6.2.1	Lewis Acidität und Adduktbildung	200					
		6.2.2	Koordinationszahlen und Mehrfachbindungen	203					
		623	Ähnlichkeiten und Unterschiede						
		01210	gegenüber anderen Nichtmetallen	204					
	6.3	Element	tares Bor	205					
	0.0	631	Herstellung	206					
		6.3.2	Kristallstrukturen	207					
		633	Bindungsverhältnisse	208					
	64	Metallb	oride und Borcarbid	210					
	0.1	641	Boride	210					
		642	Borcarbid	210					
	65	Borane i	und Hydrohorate	212					
	0.0	6 5 1	Allgemeines	213					
		652	Diboran	213					
		653	Höhere Borane	214					
		654		210					
	6.6	Organol	orane	212					
	6.7	Carbora	ne	222					
	6.8	6.8 Borhalogenide							
	0.0	6.8.1	Tribalogenide	225					
		682	Subhalogenide	223					
	6.0	Sauerete	Subhalogenide	227					
	0.9	6 9 1		229					
		602	Bortriovid und Borsäuren	22)					
		6.9.2	Borate	229					
	6 10	Bor-Stic	vetoff Verbindungen	232					
	0.10	6 10 1	Rindungsverhöltnisse	2.54					
		6 10 2	Ammoniak Boran	234					
		6 10 3	Rorazin	230					
		6 10 4	Bornitrid	201					
		6 10 5	Nitridohorate	239					
		0.10.5		. + 1					
7	Kohle	enstoff		043					
/	7 1	Allgeme	2010es	243					
	7.1	Rindungsverhöltnisse							
	7.2	Modifik	zationen des Kohlenstoffs	249					
	7.5	731	Graphit und Graphen	240					
		7.3.1	Diamant	249					
		733	Fullerene	252					
		731	Kohlenstoff-Nanoröhren	255					
	7 /	Granhit	verbindungen	259					
	/.+		Kovalente Granhitverhindungen	200					
		712	Ionische Graphitverbindungen	201					
	75	י.ד. ב קווף ער	shle und Koke	203					
	1.5	rus, ru	$\frac{1}{100}  \frac{1}{100}  \frac{1}$	-00					

	7.6	Halogenide des Kohlenstoffs	268
	7.7	Chalkogenide des Kohlenstoffs	268
		7.7.1 Oxide	268
		7.7.2 Sulfide Selenide Telluride	272
		773 Kohlensäuren und Carbonate	274
	78	Nitride des Kohlenstoffs	278
	7.0	7.8.1 Hydrogencyanid und Cyanide	278
		7.8.1 Flydrogeneyanid did Cyande	270
8	Silici	um und Germanium	281
	8.1	Allgemeines	281
	8.2	Bindungsverhältnisse	282
	8.3	Die Elemente	288
	8.4	Silicide und Germanide	291
	8 5	Hydride von Silicium und Germanium	293
	0.5	8 5 1 Herstellung der Hydride	294
		8.5.2 Reaktion der Silane und Germane	205
	86	Haloganide von Silicium und Garmanium	206
	0.0	8.6.1 Eluoride	290
		8.0.1 Fluoride	291
		8.0.2 Children Childr	290
	07	δ.0.5     Solislige SI-Παίοgenide       Ovide von Silioium und Cormonium	299
	8./	Oxide von Sincium und Germanium	200
			200
		8.7.2 Siliciummonoxid	302
	0.0	8./.3 Germaniumoxide	302
	8.8	Oxosauren, Silicate und Germanate	303
		8.8.1 Kieselsäuren und Siloxane	303
		8.8.2 Silicate	305
		8.8.3 Germanate	311
	8.9	Gläser	311
	8.10	Silicium-Stickstoff-Verbindungen	315
	8.11	Organosilicium-Verbindungen	316
		8.11.1 Organosilane	316
		8.11.2 Ungesättigte Organosilicium- und	
		-germanium-Verbindungen	319
		8.11.3 Organosiloxane (Silikone)	322
	8.12	Sonstige Si-Verbindungen	324
		8.12.1 Siliciumcarbid	324
		8.12.2 Siliciumnitrid	325
		8.12.3 Siliciumsulfide	326
9	Sticks	stoff	327
	9.1	Elementarer Stickstoff	327
	9.2	$N_2$ als Komplexligand $\hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \h$	329
	9.3	Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	332
	9.4	Hydride des Stickstoffs	338
		9.4.1 Allgemeines	338

		9.4.2	Ammoniak $NH_3$	338
		9.4.3	$Hydrazin N_2H_4 \dots \dots$	342
		9.4.4	Diazen (Diimin) $N_2H_2$	344
		9.4.5	Hydrogenazid HN <sub>3</sub> und Azide	345
		9.4.6	Tetrazen(2) $N_4H_4$	347
		947	Hydroxylamin NH <sub>2</sub> OH	348
		0.4.8	Wasseröhnliche Lösungsmittel	240 340
	0.5	J.T.0	ida und Oxidhalaganida das Stiekstoffs	257
	9.5			
		9.5.1		35/
		9.5.2	Oxidhalogenide	360
	9.6	Oxide de	es Stickstoffs	362
		9.6.1	Allgemeines	362
		9.6.2	Distickstoffoxid $N_2O$	362
		9.6.3	Stickstoffmonoxid NO und Distickstoffdioxid N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	363
		9.6.4	Distickstofftrioxid $N_2O_3$	366
		9.6.5	Stickstoffdioxid NO <sub>2</sub> und Distickstofftetroxid N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	367
		9.6.6	Distickstoffpentoxid $N_2O_5$	368
	97	Sauersto	ffsäuren des Stickstoffs	369
	2.1	971	Allgemeines	369
		072	Salpetersäure $HNO$ by $HONO$	
		9.7.2	Salpetersaure $IINO_3$ UZW. $IIONO_2$	
		9.7.5	Peroxosalpetersaure $HNO_4$ bzw. $HOONO_2$	
		9.7.4	Salpetrige Saure $HNO_2$ bzw. $HONO$	3/3
		9.7.5	Peroxosalpetrige Saure HOONO	374
		9.7.6	Hyposalpetrige Saure $(HON)_2$	375
10	Phosp	hor und A	Arsen	377
	10.1	Allgeme	ines	377
	10.2	Bindung	sverhältnisse in P- und As-Verbindungen	377
	10.3	Die Elen	nente Phosphor und Arsen	381
		10.3.1	Herstellung der Elemente	381
		10.3.2	Modifikationen von Phosphor und Arsen	382
	10.4	Hvdride	von Phosphor und Arsen	
		10.4.1	Phosphan und Arsan	388
		10.4.2	Dinhosnhan(4)	390
	10.5	Dhosphi		390 301
	10.5	1 nospine		202
	10.6	Organop		393
	10.7	Diphosp	hene und Phosphaalkine	395
	10.8	Halogen	ide des Phosphors und Arsens	397
		10.8.1	Trihalogenide $EX_3$	398
		10.8.2	Tetrahalogenide $E_2X_4$	400
		10.8.3	Pentahalogenide $EX_5$	400
		10.8.4	Starke Lewis-Säuren	402
	10.9	Phospho	rane und Arsorane	405
	10.10	Oxide de	es Phosphors und Arsens	406
		10.10.1	Phosphor(III)-oxid	407
		10.10.2	Phosphor(III/V)-oxid	408
		10.10.3	Phosphor(V)-oxid	409

		10.10.4 Arsenoxide	. 410
	10.11	Sulfide des Phosphors und Arsens	. 410
	10.12	Oxosäuren von Phosphor und Arsen und deren Derivate	413
		10.12.1 Oxosäuren mit einem P-Atom	. 413
		10.12.2 Kondensierte Phosphorsäuren	. 417
		10.12.3 Peroxophosphorsäuren	. 419
		10.12.4 Thiophosphorsäuren	. 419
		10.12.5 Halogeno- und Amidophosphorsäuren	. 420
		10.12.6 Oxo- und Thiosäuren des Arsens und ihre Salze	. 420
	10.13	Phosphor(V)-nitride und Nitridophosphate	. 421
	10.14	Phosphazene	. 422
11	Sauer	rstoff	. 427
	11.1	Elementarer Sauerstoff	. 427
		11.1.1 Molekularer Sauerstoff O <sub>2</sub>	. 427
		11.1.2 Atomarer Sauerstoff	. 435
		11.1.3 $Ozon O_3$	. 436
	11.2	Bindungsverhältnisse am Sauerstoffatom in kovalenten	
		und ionischen Verbindungen	. 441
		11.2.1 Oxide	. 441
		11.2.2 Peroxide	. 444
		11.2.3 Superoxide	. 445
		11.2.4 Ozonide	. 446
		11.2.5 Dioxygenylverbindungen	. 447
		11.2.6 Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen $[O_2]^{+}$ ,	
		$[O_2]^{*-}$ und $[O_2]^{2-}$	. 448
	11.3	Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	. 449
		11.3.1 Allgemeines	. 449
		11.3.2 Wasser	. 450
		11.3.3 Wasserstoffperoxid $H_2O_2$	. 451
		11.3.4 Das Hydroxylradikal [OH] <sup>•</sup>	. 455
	11.4	Fluoride des Sauerstoffs	. 457
		11.4.1 Allgemeines	. 457
		11.4.2 Sauerstoffdifluorid $OF_2$	. 457
		11.4.3 Disauerstoffdifluorid $O_2F_2$	. 458
	11.5	Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	. 458
12	Schwe	efel, Selen und Tellur	. 461
	12.1	Allgemeines	. 461
	12.2	Bindungsverhältnisse und Tendenzen in der 16. Gruppe	. 462
	12.3	Herstellung der Elemente	. 465
		12.3.1 Gewinnung von Schwefel	. 465
		12.3.2 Herstellung von Selen und Tellur	. 466
	12.4	Modifikationen der Chalkogene	. 467
		12.4.1 Schwefel	. 467
		12.4.2 Modifikationen von Selen und Tellur	. 475
	12.5	Homoatomare Chalkogen-Kationen	. 476

	12.6	Kettenau	fbau- und -abbau-Reaktionen			479
	12.7	Hydride	der Chalkogene			480
		12.7.1	Hydride $H_2E$ (E = S, Se, Te)			480
		12.7.2	Polysulfane $H_2S_n$ ( $n > 1$ )			482
	12.8	Metallch	alkogenide			483
	12.9	Diorgano	polysulfane $R_2S_n$ ( $n > 1$ )			488
	12.10	Oxide de	r Chalkogene			489
		12.10.1	Dioxide			489
		12.10.2	Trioxide			492
		12.10.3	Niedere Schwefeloxide			495
	12.11	Oxo-, Th	io- und Halogeno-Säuren der Chalkogene			496
		12.11.1	Allgemeines			496
		12.11.2	Schweflige Säure $H_2SO_3$			497
		12.11.3	Selenige Säure H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> und Tellurige Säure			
			$H_2 TeO_3$			499
		12.11.4	Schwefelsäure $H_2SO_4$			500
		12.11.5	Selensäure $H_2$ SeO <sub>4</sub> und die Tellursäuren $H_2$ Te	O₄ und		
			Te(OH).			502
		12.11.6	Peroxoschwefelsäuren $H_2SO_5$ und $H_2S_2O_8$ .			503
		12.11.7	Halogenoschwefelsäuren HS_Q_X			503
		12.11.8	Thioschwefelsäure $H_2S_2O_2$ und Sulfandisulfor	nsäuren		
		1211110	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			504
		12.11.9	Dithionsäure $H_2S_2O_2$			505
		12.11.0	Dithionige Säure $H_2S_2O_6$		 ·	506
	12 12	Halogeni	de und Oxidhalogenide der Chalkogene		 ·	507
	12,12	12 12 1	Allgemeines		 ·	507
		12.12.1	Schwefelhalogenide		 •	508
		12.12.2	Schwefeloxidhalogenide		 •	512
		12.12.5	Selen- und Tellurhalogenide		 •	512
	12 13	Schwefel	Stickstoff Verbindungen		 ·	515
	12.13	Schwere			 •	515
13	Die H	alogene .				521
	13.1	Allgeme	ines			521
	13.2	Die Elen	nente Fluor bis Iod			522
	13.3	Bindung	sverhältnisse			524
	13.4	Fluor				527
		13.4.1	Herstellung von Fluor			527
		13.4.2	Eigenschaften von Fluor			529
		13.4.3	Herstellung von Fluoriden			530
		13.4.4	Verwendung von Fluorverbindungen			531
		13.4.5	Bindungsverhältnisse in Fluoriden			534
		1346	Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen		 ·	536
	13.5	Chlor. B	rom und Iod		 •	538
	10.00	13.5.1	Herstellung und Eigenschaften der Elemente		 •	538
		13 5 2	Halogenide		 •	542
		13 5 3	Polyhalogenid-Ionen		 •	544
		13 5 4	Positive Halogen-Ionen		 •	547
			1 00101 • 11010 Bell 1011011 • • • • • • • • • • • • •		 •	~ 1/

		13.5.5 13.5.6	Interhalogenverbindungen
			und Iod
	13.6	Pseudoha	alogene
14	Die E	delgase .	
	14.1	Allgeme	ines
	14.2	Vorkomr	nen, Gewinnung und Verwendung
	14.3	Xenonve	rbindungen
		14.3.1	Xenonfluoride
		14.3.2	Reaktionen der Xenonfluoride
		14.3.3	Oxide und Oxosalze des Xenons
		14.3.4	Oxidfluoride des Xenons
		14.3.5	Sonstige Xenon-Verbindungen
	14.4	Verbindu	ingen der übrigen Edelgase
	14.5	Elektron	egativitäten der Edelgase 577
	14.6	Bindung	sverhältnisse bei Edelgasverbindungen 578
	1.110	14 6 1	Zweiatomige Moleküle und Ionen 578
		1462	Mehratomige Moleküle und Ionen 579
		1463	Fxistenz und Nichtexistenz von Edelgasverbindungen 581
		17.0.5	Existenz and reintexistenz von Edergasveronidungen 501
Sac	hregist	er	

#### Prüfungsfragen (ohne Lösungen) zu den einzelnen Kapiteln finden interessierte Leser auf der Webseite zum Buch unter www.degruyter.com.

Teil I: Chemische Bindung und Moleküleigenschaften

# 1 Einführung

Deutschland ist der viertgrößte Chemieproduzent der Welt – hinter China, den USA und-Japan – und in Europa mit Abstand führend. Der Anteil Deutschlands an der weltweiten Chemieproduktion betrug im Jahre 2011 rund 5,5%, bei einem Umsatz von mehr als 184 Milliarden Euro, erwirtschaftet von 428650 Mitarbeitern in 2000 Unternehmen.<sup>1</sup> Dieser Umsatz ist prozentual größer als der Anteil der gesamten deutschen Wirtschaftsleistung an der Weltwirtschaft. Mehr als 60 Chemieparks gibt es in Deutschland, darunter die BASF mit dem größten Chemieareal der Welt in Ludwigshafen. Auch Österreich und die Schweiz verfügen über eine hochentwickelte chemische und pharmazeutische Industrie.

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 in zunehmender Weise auch in den 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 nur 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 O3-Herstellung im elektrischen Ozonisator, sowie die erste technische Chloralkali-Elektrolyse, die 1890 in Griesheim installiert wurde, sind bis heute extrem 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<sub>2</sub>O durch fortgesetzte Elektrolyse von Wasser isoliert und damit die Voraussetzung für den späteren Bau von Kernreaktoren geschaffen. Die 1941 unabhängig voneinander von R. MÜLLER in Deutschland und E. ROCHOW in den USA 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 leicht mit einem kurzen Streifzug quer durch den entsprechenden Teil des Periodensystems dokumentiert werden, denn nichtmetallische Produkte begleiten uns heute direkt oder indirekt durch jeden Tag.

**Wasserstoff** dient heute nicht mehr nur als chemisches Reduktions-, Hydrierungs- und Entschwefelungsreagenz, 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Hinzu kommen 142 Milliarden Euro Umsatz in 1350 deutschen Chemieunternehmen im Ausland mit rund 377000 Mitarbeitern (https://www.vci.de/Downloads/Publikation/ChemischeIndustrie\_ 2012.pdf).

effiziente Erzeugung und die kostengünstige Speicherung dieses Elementes aktuelle Forschungsthemen von überragender Bedeutung. Insbesondere die photochemische Wasserspaltung wird in diesem Zusammenhang intensiv erforscht. Möglicherweise wird neben die im Entstehen begriffene Wasserstoffwirtschaft aber auch eine Methanolwirtschaft treten, wobei das leicht zu speichernde MeOH aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> herzustellen wäre.<sup>2</sup> Andererseits fliegen Raketen, angetrieben durch die Verbrennung 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 immer mehr Satelliten in Erdumlaufbahnen sowie den Betrieb der Internationalen Raumstation ISS. Auf der Erde bestimmen *Wasserstoffbrücken-Bindungen* fast das gesamte belebte und unbelebte Geschehen auf unserem Planeten, 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 <sup>10</sup>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 ermöglichen über die *Hydroborierung* den Zugang zu synthetisch wertvollen Organoborverbindungen. Bleichmittel wie Perborat sind unverzichtbare Komponenten von Waschmitteln.

Elementarer Kohlenstoff in Form von Graphit wird schon seit langem für Elektroden bei Elektrolysen eingesetzt, heutzutage aber auch als Anodenmaterial in den modernen Lithium-Ionen-Batterien, die unsere Camcorder, Mobiltelefone, Laptops, Tablets und Notebooks mit elektrischer Energie versorgen, und seit ganz neuem sogar in PkWs. 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 von Laserdruckern. Carbonfasern sind im Fahrzeug- und 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 (über 77800 Publikationen bis 2012!). Beinahe noch spektakulärer ist die Wiederentdeckung von Graphen mit seinen einmaligen physikalischen Eigenschaften, die dazu geführt haben, dass die Europäische Union in einem 10-Jahresprogramm Forschungsmittel in Höhe von 100 Millionen Euro pro Jahr zur Verfügung stellt, damit Europa mit anderen Ländern auf diesem Gebiet mithalten kann. Dem steht das Problem der globalen Erwärmung gegenüber, die auf die Absorption von infraroter Strahlung durch kleine Moleküle wie FCKW, CO2, N2O, NF3 und CH4 in der Atmosphäre zurückzuführen ist, und die dazu führt, dass neue Technologien zur Wiederverwendung oder unterirdischen Speicherung von CO<sub>2</sub> eingeführt werden müssen.

Silicium, zweithäufigstes Element in der Erdkruste und daher seit dem Altertum in Gestalt der natürlichen Silicate für Keramiken und Gläser genutzt, bildet heute in hochreiner Form die Basis für den Bau von miniaturisierten Transistoren und Schaltkreisen,

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

ohne die die moderne Kommunikations- und Unterhaltungsindustrie nicht existieren würde. Die Silane, die erstmals 1916 von ALFRED STOCK und Mitarbeitern gründlich studiert wurden, sind zusammen mit den Chlorsilanen Vorstufen für die Herstellung des von der Mikroelektronik geforderten ultrareinen Siliciums. Mono- und polykristallines dotiertes Silicium dient 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 sogar in der Küche in Gestalt von Backformen und allerlei anderen Utensilien, ganz abgesehen von medizinischen Implantaten. *Lichtleiter* aus hochreinem Siliciumdioxid bringen uns nicht nur zahlreiche Fernsehprogramme ins Haus, sondern erlauben den interkontinentalen Transport ungeheurer Datenmengen. 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 temperaturunempfind-lichen Werkstoff CERAN für die Kochfelder moderner Küchenherde.

**Stickstoff** ist nicht nur als Inertgas im Labor und und der Industrie sowie 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 kluge Lösungen zur katalytischen Entfernung von NO<sub>x</sub> 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<sup>-1</sup> 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)<sub>n</sub> (n = 3-5) und des Neosalvarsans durch PAUL EHRLICH<sup>3</sup> 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. Ozon wird in Kraftwerken und chemischen Fabriken zur Entstickung von Abgasen verwendet, andererseits schützt es als "Ozonschicht" das Leben auf der Erde vor tödlicher UV-Strahlung. Sorgen bereiten uns Sauerstoffradikale, die im menschlichen Körper krebserregende und Alterungs-Prozesse in Gang setzen und die wir daher durch Verzehr von Antioxidantien in Gestalt von Vitaminen, Schokolade und Rotwein zu zügeln versuchen. Die moderne Stahlproduktion kann auf das Industriegas Sauerstoff nicht verzichten, um Roheisen durch Oxidation von Kohlenstoff und anderen Komponenten zu Stahl zu veredeln. Aber auch in vielen anderen industriellen Oxidationsverfahren wird heutzutage statt Luft entweder reiner Sauerstoff oder eine mit  $O_2$  angereicherte Luft eingesetzt, um Ausbeuten und Durchsatz zu verbessern. Dazu gehören zum Beispiel die Kohlevergasung zur Herstellung von Synthesegas sowie die zahlreichen Claus-Anlagen zur Gewinnung von Elementarschwefel aus H<sub>2</sub>S. Eine solche moderne Claus-Anlage ist auf dem vorderen Umschlag abgebildet (Tageskapazität 170 t Schwefel; Standort: Neustadt in Bayern). Die weltweite Tageskapazität für Schwefel aus Claus-Anlagen betrug im Jahre 2005 allerdings 127000 t!

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 allergrößten Teil bei der hydrierenden Entschwefelung von Erdgas, Rohöl und Kohle gewonnen, 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 in mehreren Ländern als fortschrittliches stationäres Stromspeichersystem für den Megawattbereich eingeführt. 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<sub>2</sub> 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 heutigen 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<sub>2</sub> als Photohalbleiter geschätzt.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Nobelpreis für Medizin des Jahres 1908.

Das lange Zeit etwas exotische Halogen **Fluor**, erstmals 1886 von HENRI MOISSAN<sup>4</sup> 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, Li[PF<sub>6</sub>] ist der Elektrolyt in Lithium-Ionenbatterien und Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] dient dem gleichen Zweck bei der technischen Aluminium-Herstellung, das flüchtige UF<sub>6</sub> ist unentbehrlich, um die Uranisotope <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U zu trennen, und SF<sub>6</sub> 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-Verzehrelektrode konnte die Effizienz dieses Verfahrens in jüngster Zeit noch einmal um 30% gesteigert werden. In Form der FCKWs haben die Halogene allerdings in der jüngeren Vergangenheit Furore gemacht, als ihre schädliche Auswirkung auf die stratosphärische Ozonschicht durch P. CRUTZEN, M. MOLINA und F. S. ROWLAND erkannt wurde.<sup>5</sup> Aber menschlicher Entdecker- und Erfindergeist hat nicht nur zum baldigen Herstellungsverbot derartiger Substanzen geführt, sondern hat auch alternative Lösungsmittel, Kühlflüssigkeiten und Treibmittel für Spraydosen hervorgebracht, sodass langfristig mit einem Verschwinden der FCKWs aus der Stratosphäre und mit einer Regenerierung der Ozonschicht 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, zum Auftrieb von Ballonen und Luftschiffen sowie als Kältemittel bei supraleitenden Magneten. Auch in verschiedenen Lasern werden Edelgase eingesetzt. Aber heute sind auch Hunderte von faszinierenden Edelgasverbindungen bekannt, und immer werden noch neue erfunden, wie etwa die ungewöhnlichen Kationen  $[Xe_2]^+$  und  $[AuXe_4]^{2+}$ , die erst in den letzten Jahren in Form von Salzen isoliert wurden. Damit ist erwiesen, 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

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Nobelpreis für Chemie des Jahres 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Nobelpreis für Chemie des Jahres 1995.

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 auch 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 Studierenden, 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 sollen die Leser in die Lage versetzt werden, die verschiedenen Strukturen und Reaktionen von Nichtmetallverbindungen im anschließenden 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 Multikomponentensystemen 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 7.107 Verbindungen vom Chemical Abstract Service (CAS) registriert wurden.

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 auf die Grundlagen der Nichtmetallchemie, die mehr oder weniger jeder Chemiker wissen sollte, angereichert durch interessante neuere Ergebnisse 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 Eigenschaften und Reaktionen noch unbekannter Moleküle 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 BOHRS Atomhypothese aus dem Jahre 1913, obwohl zu jener Zeit revolutionär 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.<sup>1</sup>

Von einer Theorie der chemischen Bindung wird man mindestens verlangen, 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, NO<sub>2</sub>)?

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.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nobelpreise für Physik wurden für Verdienste um die Entwicklung der Atom- und Bindungstheorie verliehen an: NIELS BOHR (1922), LOUIS V. DE BROGLIE (1929), WERNER HEISENBERG (1932), ERWIN SCHRÖDINGER (1933), WOLFGANG PAULI (1945) und MAX BORN (1945). Ein Nobelpreis für quantenchemische Rechungen ging 1998 an WALTER KOHN und JOHN POPLE.

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 von Molekülen behandelt, die am besten geeignet sind, kovalente Bindungen qualitativ und quantitativ zu charakterisieren.

## 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. Kationen und Anionen können atomar oder molekular, d.h. zusammengesetzt sein, wie folgende Beispiele zeigen:

Li⁺ und H⁻ in LiH	[NO] <sup>+</sup> und [HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> in [NO][HSO <sub>4</sub> ]
Ca <sup>2+</sup> und F <sup>-</sup> in CaF <sub>2</sub>	$[H_3O]^+$ und $[ClO_4]^-$ in $[H_3O][ClO_4]$
$Al^{3+}$ und $O^{2-}$ in $Al_2O_3$	[NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> und [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> in [NH <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]

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 Kristalls, 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  $E_{ea}$ .

#### 2.1.2 Die Ionisierungsenergie E<sub>i</sub>

Die Ionisierung eines neutralen gasförmigen Atoms entsprechend der Gleichung

A(g.)  $\longrightarrow$  A<sup>+</sup>(g.) +  $e^ \Delta H^\circ = E_i$ 

erfordert eine Enthalpie  $\Delta H^{\circ}$ , die man aus historischen Gründen als Ionisierungsenergie  $E_i$  bezeichnet.<sup>2</sup> Diese Größe ist immer positiv, d.h. die Enthalpie muss dem System

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 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; Zahlenwerte findet man 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<sup>-1</sup> (1 eV = 96.49 kJ mol<sup>-1</sup>). 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 Regeln von JOHN SLATER<sup>3</sup> erhält man für die Elemente der ersten Achterperiode folgende  $Z_{eff}$ -Werte:

	Li	Be	В	С	Ν	0	F	Ne
$Z_{\text{eff}}$ :	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85
$E_{\rm i}$ (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 2*p*-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-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Siehe die 2. Auflage dieses Lehrbuches, de Gruyter, Berlin, **1998**, S. 38.

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

In Abbildung 2.1 fällt auf, dass die die relativ kleine Ionisierungsenergie von O (13.6 eV) kleiner ist als die des vorhergehenden Elementes N (14.5 eV). Das liegt daran, dass im entstehenden Ion O<sup>+</sup> wie im isoelektronischen 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.<sup>4</sup>

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

$$A^+(g.) \longrightarrow A^{2+}(g.) + e^-$$

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 2*p*-Niveau stammt, wie das erste Elektron. Das bedeutet, dass sich die Orbitalenergien im Ion C<sup>+</sup> erheblich von denen im C-Atom unterscheiden, was ebenfalls mit der veränderten effektiven Kernladung erklärt werden kann.<sup>5</sup>  $E_i(2)$  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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 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<sub>ea</sub>

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

$$B(g.) + e^- \longrightarrow B^-(g.) -\Delta H^\circ = E_{ea}$$

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.<sup>6</sup> Die Werte von  $E_{ea}$  liegen zwischen 0 und 3.6 eV entsprechend 0 bis 350 kJ mol<sup>-1</sup> (Abb. 2.2). Ist  $E_{ea}$  gleich Null oder negativ, bildet das Atom in der Gasphase

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> A. B. Blake, J. Chem. Educ. 1981, 58, 393.

 $<sup>^5</sup>$  Die Eigenwerte  $\epsilon_j$  der Einelektronen-Schrödinger-Gleichung werden  $\mathit{Orbitalenergien}$  genannt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> In der Literatur werden für E<sub>ea</sub> auch die Abkürzungen A und EA verwendet; Zahlenwerte findet man 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:

$$B^{-}(g.) \longrightarrow B(g.) + e^{-} \qquad E_i(B^{-}) = E_{ea}(B)$$

Beispielsweise beträgt  $E_{ea}$  des C-Atoms 1.27 eV, d. h. die Ionisierungsenergie des Anions C<sup>-</sup> 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  $[CO_3]^{2-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$  und  $[PO_4]^{3-}$  als isolierte gasförmige Ionen *nicht* existieren, weil sie sofort durch Abspaltung von ein bzw. zwei Elektronen in die stabileren Monoanionen übergehen würden.<sup>7</sup> Daher können an solchen Ionen auch keine experimentellen Messungen vorgenommen werden. Die entsprechenden Werte von

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> R. Janoschek, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 616, 101. A. I. Boldyrev, J. Simons, J. Phys. Chem. 1994, 98, 2298.

 $E_{ea}(2)$  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. Die wirkliche Ladung von Ionen in Lösungen und in Festkörpern ist nur in wenigen Fällen bekannt;<sup>8</sup> sie hängt auch davon ab, welchen Volumenanteil man den einzelnen Ionen zuweist.

## 2.1.4 Ionenkristalle und Ionenradien

Der Aufbau eines Ionenkristalls sei am Beispiel von Steinsalz erläutert.<sup>9</sup> Durch die Beugung von Röntgenstrahlen an den Elektronen eines Kristalls kann man die Lage der Ionen genau lokalisieren und dann die Kernabstände bestimmen, da die höchste Elektronendichte in der unmittelbaren Nähe der Atomkerne vorliegt (Einkristallstrukturanalyse). 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, dreidimensionale Translation aufgebaut werden kann. Die unendliche Menge von Translationsvektoren wird als Kristallgitter bezeichnet. 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  $e^-$  Å<sup>-3</sup> (1 Å = 100 pm).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Vgl. zum Beispiel S. Sasaki et al., Acta Cryst. A 1980, 36, 904.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> In diesem Strukturtyp kristallisieren alle Alkalimetallhalogenide mit Ausnahme von CsX (X = Cl bis I). Letztere Salze kristallisieren im kubisch-raumzentrierten CsCl-Strukturtyp mit der Koordinationszahl 8 für alle Ionen (jedes Ion befindet sich im Zentrum eines Würfels aus Gegenionen).

Da die Röntgenstrahlen, wie gesagt, 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  $0.2 e^{-A^{-3}}$  (1 Å = 100 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.<sup>10</sup> Die folgenden Beispiele illustrieren die Abhängigkeit des Ionenradius von der Hauptquantenzahl der Valenzelektronen und von der Ionenladung bei identischer Koordinationszahl 6 (Werte in pm); darüber das jeweilige isoelektronische Edelgas):

[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Li+: 90	Na+: 116	K+: 152	Rb+: 166	Cs+: 181
	F-: 119	Cl-: 167	Br-: 182	I-: 206
	O <sup>2–</sup> : 126	S <sup>2-</sup> : 170	Se <sup>2-</sup> : 184	Te <sup>2-</sup> : 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.:

 $Ca^{2+} < K^+ < Cl^- < S^{2-}$ 

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

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> I. D. Brown, Encycl. Inorg. Chem. 2005, 1, 446; A. Shannon, Acta Cryst. A 1976, 32, 751.

(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  $U_o$  bzw.  $\Delta_g H^o$ 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:

$$A^+(g.) + B^-(g.) \longrightarrow AB(f.) \Delta_g H^\circ < 0$$

 $\Delta_g H^\circ$  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:

$$\Delta_{\rm o}H^{\rm o} = \Delta_{\rm o}U^{\rm o} + p\Delta V \tag{2.1}$$

In der Literatur ist es üblich, sowohl für die Gitterenergie als auch für die Gitterenthalpie bei 0 K das Symbol  $U_o$  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  $\Delta_g H^o$  schreiben. Die Gitterenergie  $U_o$  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<sup>-1</sup>). 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-Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta \chi_P$  der beteiligten Atome:

$$\label{eq:lagrangian} \begin{split} \Delta\chi_P &= 2.3 \ (NaCl) > 1.9 \ (CsI) > 1.3 \ (AgCl); \mbox{ die Van der Waals-Anziehung beträgt in kJ mol^{-1}: -13 \ (NaCl) < -46 \ (CsI) < -121 \ (AgCl). \end{split}$$

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:

$\Delta_{\rm g} H^{\rm o}$	Gitterenthalpie Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (-790 kJ mol <sup>-1</sup> ).
$\Delta_{\mathbf{f}} H^{\circ}$	Standard-Bildungsenthalpie von kristallinem NaCl (-411 kJ mol <sup>-1</sup> ).
$\Delta_{\rm s} H^{\circ}$	Standard-Sublimationsenthalpie von Natriummetall (+107 kJ mol-1)
	bzw. molekularem NaCl (+196 kJ mol <sup>-1</sup> ). <sup>11</sup>
$\Delta_{\rm r} H^{\circ}$	Standard-Reaktionsenthalpie der Bildung des gasförmigen NaCl-Mo-
	leküls ( $-556 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
$E_{\rm i}$	erste Ionisierungsenergie des Na-Atoms (+496 kJ mol <sup>-1</sup> ).
$D^{\circ}$	Dissoziationsenthalpie des Cl <sub>2</sub> -Moleküls (+242 kJ mol <sup>-1</sup> ).
$E_{\rm ea}$	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<sup>-1</sup> ungünstiger ist, als die tatsächlich erfolgende Salzbildung. Dies ist auf die Polarisation der Bindung im zweiatomigen NaCl-Molekül zu-

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Für molekulares NaCl wurde  $\Delta_s H^{\circ}$  zu 196 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt.



Abb. 2.4 BORN-HABER-Kreisprozess zur Ermittlung der *Gitterenthalpie* eines Salzes am Beispiel von Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 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  $[PX_4]^+[PX_6]^-$  ausbilden. Verstanden werden kann die höhere Stabilität der beobachteten Struktur nur durch eine Analyse auf Basis eines geeigneten Kreisprozesses.

Bei den Energiebeträgen in Abbildung 2.4 handelt es sich ausschließlich um Enthalpiewerte  $\Delta H^{\circ}$ , 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<sup>-1</sup>. 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:

$$\Delta_{\rm g} H^{\circ} = \Delta_{\rm f} H^{\circ} + E_{\rm ea} - \frac{1}{2} D - E_{\rm i} - \Delta_{\rm s} H^{\circ} \tag{2.2}$$

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<sup>+</sup>B<sup>-</sup> gezeigt werden soll:

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

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<sup>3</sup>), das die Bestimmungsgröße für die Gitterenergie darstellt:

$$V_{\rm m} = V_{\rm ion} \left( \mathbf{A}^+ \right) + V_{\rm ion} \left( \mathbf{B}^- \right)$$

Für beliebige Salze gilt:

$$U_{\circ} = |z_{+}||z_{-}| \cdot n \cdot \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_{\mathrm{m}}}} + \beta\right)$$
(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<sub>2</sub>, etc.),  $\alpha$  und  $\beta$  sind empirisch erhaltene Konstanten (für A<sup>+</sup>B<sup>-</sup>:  $\alpha = 117.3$  kJ mol<sup>-1</sup> nm;  $\beta = 51.9$  kJ mol<sup>-1</sup>; für A<sup>2+</sup>(B<sup>-</sup>)<sub>2</sub>:  $\alpha = 133.5$  kJ mol<sup>-1</sup> nm;  $\beta = 60.9$  kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>12</sup> Die nach diesen Beziehungen erhaltenen Gitterenthalpien meistens bis auf einige kJ mol<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vgl. Tab. 2.2).

	H-	F-	Cl-	Br-	I-	O <sup>2–</sup>
Li <sup>+</sup>	-918	-1049	-864	-820	-764	-2814
Na <sup>+</sup>	-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 <sup>2+</sup>	-2718	-2978	-2540	-2451	-2340	-3791
Ca <sup>2+</sup>	-2406	-2651	-2271	-2131	-2087	-3401
Al <sup>3+</sup>		-6252	-5513	-5360	-5227	-15525
Ag <sup>+</sup>		-974	-918	-905	-892	-2910

Tab. 2.2 Gitterenthalpien einiger Salze bei 25°C (in kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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 Maß 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 steigender

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> 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<sub>m</sub> als Ordnungsgröße auch die Festkörperentropie ermittelt werden; Näheres in der zitierten Originalliteratur.

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 (relativen) Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$ vermindert sich die COULOMB-Anziehungskraft *f* entgegengesetzt geladener Ionen umso mehr, je größer  $\varepsilon$  ist ( $\varepsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums). Für zwei einfach geladene Ionen gilt:

$$f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{\circ}\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{d^2}$$
(2.4)

d: Kernabstand der Ionen

Da  $\epsilon$  Werte bis über 100 annehmen kann (siehe unten), wird die Anziehungskraft also gegebenenfalls bis auf 1% des Wertes im Vakuum verringert.

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:

$$A^+(g.) + L\ddot{o}sungsmittel (fl.) \longrightarrow A^+(solv.) \qquad \Delta_{solv}H^\circ \ll 0$$

Als vom System abgegebene Enthalpie ist  $\Delta_{solv}H^{\circ}$  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:

$$\Delta_{\rm solv}H^{\circ} = -\frac{a^2e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \tag{2.5}$$

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 ( $\varepsilon = 80$  bei 20°C) und einige wasserähnliche Lösungsmittel, wie verflüssigtes NH<sub>3</sub> ( $\varepsilon = 17$  bei 20°C), SO<sub>2</sub> (16 bei 25°C) und HF (84 bei 0°C) sowie wasserfreies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HSO<sub>3</sub>F. Außerdem sind oftmals stark polare organische Lösungsmittel<sup>13</sup> verwendbar, z.B. Dimethylsulfoxid (DMSO,  $\varepsilon = 47$ ), Tetramethylensulfon (Sulfolan), Nitromethan ( $\varepsilon = 37$ ), Nitrobenzol ( $\varepsilon = 36$ ), Acetonitril ( $\varepsilon = 37$ ), Dimethylformamid ( $\varepsilon = 82$ ), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und Tetrahydrofuran (THF;  $\varepsilon = 7.6$ ). Daneben werden auch Salzschmelzen bzw. *ionische Flüssigkeiten* als Lösungsmittel und Reaktionsmedien verwendet; ionische Flüssigkeiten sind

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Zahlen zur Polarität von Lösungsmitteln findet man bei C. Reichardt, Angew. Chem. 1979, 91, 119. Unpolare Lösungsmittel sind beispielsweise Hexan, CCl<sub>4</sub> und CS<sub>2</sub>.

Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100°C, was durch große, einfach geladene Kationen und Anionen erreicht werden kann.<sup>14</sup>

Entsprechend Gleichung 2.5 wird  $\Delta_{solv}H^{\circ}$  mit kleiner werdendem Ionenradius und mit steigender Ionenladung negativer, absolut genommen also größer. Die Summe der Solvatationsenthalpien 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*  $\Delta_{l}H^{\circ}$  auch noch die *Lösungsentropie*  $\Delta_{l}S^{\circ}$  eine Rolle, die bei diesem Prozess meist positiv ist (Ausnahmen sind z.B. Salze des Fluorid-Ions):

$$\Delta_{\rm l}G^{\circ} = \Delta_{\rm l}H^{\circ} - T\,\Delta_{\rm l}S^{\circ} \tag{2.6}$$

Ist  $\Delta_l G^\circ$  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*  $\Delta_l G^\circ$  der Ionen in diesem Lösungsmittel ist.

#### 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:

 $MF + HF \longrightarrow M[HF_2]$  $MCl + ICl_3 \longrightarrow M[ICl_4]$  $MF + SF_4 \longrightarrow M[SF_5]$ 

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:

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

Das Dissoziationsgleichgewicht IV wird nun um so mehr auf der Seite des Komplexsalzes liegen, je negativer  $\Delta H(IV)$  ist. Da  $\Delta H(II)$  vom Kation unabhängig ist, ergibt sich, dass  $\Delta H(IV)$  bei Variation des Kations nur von der Differenz der Gitterenthalpien  $\Delta_g H^\circ$ des Halogenids MX und des komplexen Salzes M[XY] abhängt (Stufen I und III). Wenn Y ein neutrales Teilchen ist, wird M[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).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> 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.

Daher sind die von großen Kationen gebildeten Komplexsalze M[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 K[2.2.2.]<sup>+</sup>, um komplexe Anionen in Form von Salzen zu stabilisieren.

#### Schwach koordinierende Anionen

Um die Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen zu minimieren, verwendet man schwach koordinierende Anionen.<sup>15</sup> Nur dadurch ist es möglich, besonders elektrophile Kationen überhaupt in Form von beständigen Salzen zu isolieren. Solche sehr reaktiven oder etwas exotischen Kationen sind z.B.  $[H_3O(C_6H_6)_3]^+$ ,  $[C_{60}H]^+$ ,  $[C_{59}N]^+$ ,  $[Me_3C]^+$ ,  $[Ph_3C]^+$  und  $[Me_3Si]^+$ .

Früher galten bereits  $[BF_4]^-$ ,  $[ClO_4]^-$ ,  $[CF_3SO_3]^-$ ,  $[AsF_6]^-$  und  $[SbF_6]^-$  als relativ schwach koordinierend, jedoch wurden in neuerer Zeit spektakuläre Erfolge mit wesentlich größeren Anionen erzielt, deren Oberfläche mit elektronegativen Atomen besetzt ist. Dazu gehören unter anderem  $[B(R^F)_4]^-$ ,  $[Al(OR^F)_4]^-$ ,  $[CHB_{11}Cl_{11}]^-$  und  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  (R<sup>F</sup> ist ein perfluorierter Alkyl- oder Arylrest). Bei diesen Ionen ist die negative Ladung über ein großes Volumen delokalisiert, sodass die nukleophilen Eigenschaften minimiert sind. Gleichzeitig sind diese Ionen wenig polarisierbar und chemisch robust, und ihre Größe favorisiert die Kristallisation mit großen Kationen, wie sie oben genannt wurden (siehe auch voranstehenden Abschnitt).

#### 2.1.8 Polarisation von Anionen durch Kationen

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass einfache Anionen wie S<sup>2–</sup> oder Br<sup>–</sup> 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 Ionenkristall 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*).

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> C. Knapp, Comprehensive Inorganic Chemistry II, Kap. 1.25, Elsevier, Amsterdam, 2013. C. Reed, Acc. Chem. Res. 2010, 43, 121. I. Krossing, I. Raabe, Angew. Chem. 2004, 116, 2116.

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  $\psi(1, 2 ... N)$  folgendermaßen definiert:

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

 $\int |\psi(1,2...N)|^2 ds_1$  bedeutet die Integration über die Spinkoordinaten des Elektrons 1 und  $\int |\psi(1,2...N)|^2 d\tau_2 ... d\tau_N$  die Integration über die Orts- und Spinkoordinaten aller übrigen N–1 Elektronen.  $\psi$  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 Polarisation, ionisch), AgCl (starke Polarisation, partielle Kovalenz) und Cl<sub>2</sub> (keine Polarisation, Kovalenz) dargestellt.



**Abb. 2.5** Von Polarisation zur kovalenten Bindung: Berechnete Konturliniendiagramme der Elektronendichte in den zweiatomigen Molekülen NaCl, AgCl und Cl<sub>2</sub>. 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  $e^{-}/Å^3 \approx 6.75 e^{-}/a_0^3$ ). Am Stattelpunkt der Elektronendichte zwischen den beiden Atomen fällt die Elektronendichte auf Werte von 0.23 (NaCl), 0.37 (AgCl) bzw. 1.01  $e^{-}/Å^3$  (Cl<sub>2</sub>) 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<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ( $\Delta \chi_{\rm P} = 2.3$ ) 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  $0.23 e^{-} Å^{-3}$ . Dies ist fast der gleiche Wert wie zwischen den Ionen Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> im festen Steinsalz (siehe oben). Ag<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> 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 Polarisation der Elektronendichte durch das Ag+-Kation gerechnet werden. Demzufolge beträgt die minimale Elektronendichte auf der Ag-Cl-Kernverbindungslinie nun 0.37 er Å-3, ist also um den Faktor 1.6 größer als beim NaCl-Molekül (0.23 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>). 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 Kernverbindungslinie nur auf einen minimalen Wert von 1.01  $e^{-}$ Å<sup>-3</sup> abfällt.

Experimentelle Hinweise auf den partiell kovalenten Charakter der Bindung in Ionenpaaren kann man aus den elektrischen Dipolmomenten dieser Moleküle erhalten. Lägen 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 Ionenkristall kann man mit Hilfe einer Enthalpiebetrachtung beantworten. Die atomare Bildungsenthalpie eines zweiatomigen *Moleküls* wie NaCl ist die Enthalpie der Reaktion

 $Na(g.) + Cl(g.) \longrightarrow NaCl(g.)$ 

Im Falle von gasförmigem NaCl beträgt die atomare Bildungsenthalpie  $\Delta_f H = -411$  kJ mol<sup>-1</sup>. 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 Polarisation des Anions durch das Kation. Obwohl bei dieser Polarisation Enthalpie gewonnen und das Molekül dadurch stabilisiert wird, bildet NaCl dennoch einen Ionenkristall.

Die atomare Bildungsenthalpie von Steinsalz ist die Enthalpie der Reaktion

 $Na(g.) + Cl(g.) \longrightarrow NaCl(f.)$ 

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

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

Dieser hohe negative Wert, der für 25°C gilt, erklärt, warum NaCl bei Raumtemperatur nicht aus Molekülen. Bei der Polymerisation von 1 mol gasförmiger NaCl-Moleküle zu einem Steinsalz-Einkristall werden nämlich -641 + 411 = -230 kJ mol<sup>-1</sup> frei.

Zum Abschluss dieses Abschnittes soll betont werden, dass die Polarisation 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<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) ein kleines Kation (Ag<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) gegenüber steht und wenn die Polarisation durch eine niedrige Koordinationszahl oder durch eine Koordination von geringer Symmetrie begünstigt wird. Das Kation mit der besten Fähigkeit zur Polarisation ist das Proton H<sup>+</sup>, das wegen seiner geringen Größe die größte Feldstärke aufweist und das weit in die Elektronenhülle von Anionen eindringen kann. Das H<sup>+</sup>-Ion bildet daher selbst mit den Anionen der elektronegativsten Nichtmetalle keine Ionenkristalle sondern Moleküle mit stark polaren Atombindungen (z.B. HF, H<sub>2</sub>O).

## 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.<sup>16</sup> Am wichtigsten und am weitesten verbreitet ist die Einkristallstrukturanalvse mit Röntgenbeugungsmethoden,<sup>16b</sup> die heute in praktisch allen Universitäten 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.<sup>17</sup> 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 Resonanzspektroskopie (NMR) in Lösung und im Festkörper hilfreiche Methoden, um die Atomverknüpfung (Konnektivität) in 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 gasför-

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> (a) D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, Whiley, Hoboken, **2013**. (b) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Die Kerne befinden sich in guter Näherung an den Orten maximaler Elektronendichte.

mige 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*<sup>18</sup> (*valence shell electron pair repulsion*). Grundlage ist also die Annahme, dass sich die Molekül-geometrie 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).<sup>19</sup> 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:

 $H \cdot + \cdot H \longrightarrow H - H$ 

So wurde die Reaktion von H-Atomen zu  $H_2$ -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:

 $|\dot{\underline{O}}\cdot + \dot{\underline{O}}| \longrightarrow \langle \underline{O}=0 \rangle$ 

Das O<sub>2</sub>-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:

 $|\dot{N}^{\cdot} + \dot{N}| \longrightarrow |N \equiv N|$ 

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:

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> R. J. Gillespie, E. A. Robinson. Angew. Chem. 1996, 108, 539.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 1916, 38, 762.

$$\dot{N}$$
 + 3 · H  $\longrightarrow$  H

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<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub>, 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  $\alpha$ -Spin (s = +) und einem mit  $\beta$ -Spin (–). Der maximale Abstand zwischen vier Elektronen mit  $\alpha$ -Spin wird bei tetraedrischer Anordnung erreicht. Das gleiche gilt für die Elektronen mit  $\beta$ -Spin. Die Orientierung dieser beiden Tetraeder zum Beispiel im Methanmolekül CH<sub>4</sub> ist an sich beliebig; da aber die Anziehung durch die H-Atomkerne dazu führen muss, dass jeweils ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -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  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -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<sub>5</sub> 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.

Anzahl der Elektronen- paare	Anordnung	Тур	Gestalt	Beispiele
2	linear	AX <sub>2</sub>	linear	BeF <sub>2</sub> (gasf.)
3	dreieckig	AX <sub>3</sub>	dreieckig	BX <sub>3</sub> , [CO <sub>3</sub> ] <sup>2–</sup>
	C	$AX_2E$	V-förmig	CF <sub>2</sub> , SiCl <sub>2</sub>
		$AX_4$	tetraedrisch	$\begin{array}{l} [BeX_4]^{2-}, [BX_4]^{-}, CX_4, [NX_4]^{+}\\ SiX_4, GeX_4, [PX_4]^{+}, [AsX_4]^{+} \end{array}$
4	tetraedrisch	AX <sub>3</sub> E	trigonal-pyramidal	NX <sub>3</sub> , [OH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , PX <sub>3</sub> , AsX <sub>3</sub> , SbX <sub>3</sub> , P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		$AX_2E_2$	V-förmig	$OX_2$ , $SX_2$ , $SeX_2$ , $TeX_2$
		AX <sub>5</sub>	trigonal-bipyramidal	PCl <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> , PF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , SbCl <sub>5</sub> , Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>
5	trigonal- bipyramidal	AX <sub>4</sub> E	C <sub>2v</sub>	SF <sub>4</sub> , SeF <sub>4</sub> , R <sub>2</sub> SeCl <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> SeBr <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> TeBr <sub>2</sub>
		$AX_3E_2$	T-förmig	ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ICl <sub>2</sub>
		$\overline{AX_2E_3}$	linear	[ICl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub>
		$AX_6$	oktaedrisch	$\begin{array}{l} SF_{6}, SeF_{6}, TeF_{6}, S_{2}F_{10}, Te(OH)_{6},\\ [PCl_{6}]^{-}, [PF_{6}]^{-}, [Sb(OH)_{6}]^{-},\\ [SbF_{6}]^{-}, [SiF_{6}]^{2} \end{array}$
6	oktaedrisch	AX5E	quadratisch- pyramidal	ClF <sub>5</sub> , BrF <sub>5</sub> , IF <sub>5</sub>
		AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	quadratisch	$XeF_4$ , $[ICl_4]^-$ , $I_2Cl_6$ , $[BrF_4]^-$
-				

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

Moleküle mit nichtbindenden Elektronenpaaren (E) am Zentralatom wie H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>O (Typ  $AX_2E_2$ ). Die vier Elektronenpaare am O-Atom bilden ein Tetraeder, wobei nur zwei Tetraederecken von H-Atomen besetzt sind. Das Molekül H<sub>2</sub>O ist also gewinkelt. Ebenso bilden die vier Elektronendomänen im Molekül NH<sub>3</sub> (AX<sub>3</sub>E) formal ein Tetraeder, d.h. NH<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>O (104.5°) und zwischen den NH-Bindungen im NH<sub>3</sub> (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.

			-	
Molekül	α(°)	Molekül	α (°)	
OH <sub>2</sub>	104.5	$[Cl_3]^+$	96	
$SH_2$	92.1	$[BrF_2]^+$	92	
SeH <sub>2</sub>	90.9	$[ICl_2]^+$	93	
TeH <sub>2</sub>	90.3	HOF	97.2	
OF <sub>2</sub>	103.1	HOC1	102.5	
$SF_2$	98.2	HOBr	110	
SeF <sub>2</sub>	94	[ClO <sub>2</sub> ]-	108.6	
OCl <sub>2</sub>	111	[NH <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	99.4	
SCl <sub>2</sub>	103	$[NF_2]^-$	96.7	
SeCl <sub>2</sub>	99.6			

**Tab. 2.4** Valenzwinkel  $\alpha$  in Molekülen und Ionen vom Typ AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

Tab. 2.5 Valenzwinkel α in Molekülen und Ionen vom Typ AX<sub>3</sub>E

Molekül	α(°)	Molekül	α(°)	
NH <sub>3</sub>	107.3	PBr <sub>3</sub>	101.1	
PH <sub>3</sub>	93.5	AsBr <sub>3</sub>	99.8	
AsH <sub>3</sub>	92.0	SbBr <sub>3</sub>	98.2	
SbH <sub>3</sub>	91.7	PI <sub>3</sub>	102	
NF <sub>3</sub>	102.2	AsI <sub>3</sub>	100.2	
PF <sub>3</sub>	97.7	SbI <sub>3</sub>	99.1	
AsF <sub>3</sub>	95.8	$[SF_3]^+$	97.5	
SbF <sub>3</sub>	87.3	$[SeF_3]^+$	94.5	
NCl <sub>3</sub>	107.1	$[\text{TeF}_3]^+$	90(2)	
PCl <sub>3</sub>	100.3	$[SCl_3]^+$	103.3	
AsCl <sub>3</sub>	98.9			
SbCl <sub>3</sub>	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 BeF<sub>2</sub>, ergibt sich ein lineares Molekül. Bei drei Domänen wie im BF<sub>3</sub> 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.<sup>20</sup> Auf diese Verbindungen wird bei den betreffenden Elementen eingegangen.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Zu heptakoordinierten Verbindungen wie IF<sub>7</sub> 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 (Symmetrieerniedrigungen) 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<sub>6</sub>) ein bindendes durch ein nichtbindendes Elektronenpaar ersetzt (z.B. CIF<sub>5</sub>), 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.

Verbindung	$d_{\mathrm{ax}}$	$d_{ m eq}$	α	
[XeF <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [RuF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	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 <sub>5</sub>	157(1)	167(2)	86(2)	
BrF <sub>5</sub>	168.9(8)	177.4(3)	84.8(1)	
IF <sub>5</sub>	184.4(25)	186.9(5)	81.9(5)	
Na <sup>+</sup> [TeF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	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	

**Tab. 2.6** Kernabstände d (pm) und Valenzwinkel  $\alpha$  (°) in Molekülen und Ionen vom Typ AX<sub>5</sub>E. In Klammern sind die Standardabweichungen der Strukturparameter angegeben.

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<sub>4</sub>).

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<sub>4</sub>E und AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> im Allgemeinen kleiner als die Idealwerte 90°, 120° und 180° der regelmäßigen trigonalen Bipyramide. So betragen die Valenzwinkel im SF<sub>4</sub> 101.6° ( $F_{eq}$ -S- $F_{eq}$ ) und 173.1° ( $F_{ax}$ -S- $F_{ax}$ ). Im ClF<sub>3</sub> betragen die Winkel 87.5° ( $F_{ax}$ -Cl- $F_{eq}$ ) und 175° ( $F_{ax}$ -Cl- $F_{eq}$ ) und 175° ( $F_{ax}$ -Cl- $F_{ax}$ ). Das Molekül XeF<sub>2</sub> ist exakt linear. Wegen der Verschiedenartigkeit der äquatorialen und axialen Positionen treten in Molekülen der Typen AX<sub>5</sub>, AX<sub>4</sub>E und AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> auch zwei verschiedene Kernabstände *d*(AX) auf, und zwar ist *d*(A-X<sub>eq</sub>) um 5–15% kleiner als *d*(A-X<sub>ax</sub>); vgl. Tabelle 2.7.

**Tab. 2.7** Kernabstände d (pm) und Valenzwinkel  $\alpha$  (°) in Molekülen und Ionen der Typen AX<sub>4</sub>E und AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>

Verbindung	$d_{\mathrm{ax}}$	$d_{ m eq}$	α(ax-ax/eq-eq)
AXE <sub>4</sub> :			
$[PF_4]^-$	174	160	168.3/99.9
SF <sub>4</sub>	164.6	154.5	173.1/101.6
FS-SF3	167.3	156.9	167.0/104.9
SeF <sub>4</sub>	177.1	168.2	169.2/100.6
Ph <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>	200.6	211.5	175.3/96.9
Me <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub>	251	210	172.3/98.2
$[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$	186	177	173.5/92.4
$[IF_{4}]^{+}$	184	177	160/92
ClOF <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	169.8	159.8	175.4 (ax)
BrF <sub>3</sub>	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  $\chi$  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<sub>2</sub>O: 104.5° / OF<sub>2</sub>: 103.1° wegen  $\chi(F) > \chi(H)$ PBr<sub>3</sub>: 101.1° / PCl<sub>3</sub>: 100.3° / PF<sub>3</sub>: 97.8° wegen  $\chi(F) > \chi(Cl) > \chi(Br)$ 

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  $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$  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  $(CH_3)_2PF_3$  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<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>Y mit einer Mehrfachbindung A=Y die Winkel X–A–X kleiner sind als die Winkel X–A=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.<sup>21</sup> Nur wenige Nichtmetallverbindungen sind bekannt, bei denen die Molekülstruktur mit dem VSEPR-

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> 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  $[BrF_6]^-$ ,  $[SeX_6]^{2-}$  und  $[TeX_6]^{2-}$ mit X = Cl, Br oder I. Diese Ionen sind vom Typ AX<sub>6</sub>E 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<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub>. Andererseits können Bindungen zwischen zwei Atomen auch durch nur ein sowie durch drei Elektronenpaare begründet. Man sollte daher die Elektronendomänen des VSEPR-Modells als lokale Anhäufungen von 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<sub>2</sub>-Molekül, das paramagnetisch ist, weil es zwei ungepaarte Elektronen enthält, sodass die oben angegebene LEWIS-Formel nicht korrekt ist. Zwar wird die gewinkelte Struktur des Carbens CH<sub>2</sub> richtig vorhergesagt, allerdings steht in diesem paramagnetischen Molekül mit Triplett-Grundzustand der gefundene Winkel H–C–H von 131.5° im klaren Widerspruch zur VSEPR-Erwartung (<120°). 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 in den Kapiteln 2.4 und 2.6 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 *Symmetrieoperationen*. Diese sollen an einigen Beispielen erläutert werden. Man betrachte die beiden gewinkelten Moleküle H<sub>2</sub>O und HOCI:



Das H<sub>2</sub>O-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 Symmetrieoperation, 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<sub>2</sub>O-Molekül gibt es also das Symmetrieelement  $C_2$ , eine zweizählige Drehachse. Das HOCI-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<sub>2</sub>O-Moleküls ist die *Spiegelebene* (Symbol:  $\sigma$ ), 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  $\sigma$  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<sub>2</sub>O und HOCl ist allerdings eine Spiegelebene, die mit der Molekülebene zusammenfällt. Dieses Symmetrieelement ist bei allen planaren Molekülen vorhanden.

Eine besondere Symmetrieoperation 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 *Symmetrieoperation 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<sub>4</sub> ( $S_4$ , halbiert den Winkel CISiCl) und *trans*-1,2-Dichlorethen CIHC=CHCl ( $S_2$ , geht durch die C-Atome).



Die vierte Symmetrieoperation 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<sub>4</sub> (quadratisch), SF<sub>6</sub> (oktaedrisch) und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (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<sub>2</sub> oder XeF<sub>2</sub> infrarotaktiv, während die symmetrische Valenzschwingung Ramanaktiv ist. Man beobachtet also im IR-Spektrum zwei Banden und im Ramanspektrum nur eine Linie.<sup>22</sup>

Eine bei allen Molekülen mögliche und daher meistens nicht besonders erwähnte Symmetrieoperation 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  $\varphi$  sind in folgender Übersicht mit leicht zu merkenden Beispielen zusammengefasst:

$C_2$ :	$\varphi = 180^{\circ}$	$H_2O$
$C_3$ :	$\varphi = 120^{\circ}$	$BF_3$
$C_4$ :	$\phi = 90^{\circ}$	$XeF_4$
$C_5$ :	$\phi = 72^{\circ}$	$[C_5H_5]^-$
$C_6$ :	$\phi = 60^{\circ}$	$C_6H_6$
$C_{m}$ :	φ beliebig	lineare Moleküle

Als "unendlich-zählige" Drehachse  $C_{\infty}$  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<sub>2</sub>O mit den Symmetrieelementen  $C_2$  und  $2\sigma$  von höherer Symmetrie als HOCl, das nur das Symmetrieelement  $\sigma$ aufweist. In Tabelle 2.8 sind die vier Symmetrieoperationen noch einmal zusammengefasst.

Symmetrie- operation	Symmetrieelement	Symbol	wichtigste Typen
Drehung	Drehachse	С	$C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_{\infty}$
Spiegelung	Spiegelebene	σ	$\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
Drehspiegelung	Drehspiegelachse	S	S <sub>2</sub> , <i>S</i> <sub>4</sub>
Inversion	Inversionszentrum	i	

Tab. 2.8 Symmetrieoperationen und Symmetrieelemente

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.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> 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<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>),  $O_h$  für Oktaeder ([SiF<sub>6</sub>]<sup>2–</sup>, [PCl<sub>6</sub>]<sup>–</sup>) und  $I_h$  für Ikosaeder ([B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2–</sup>). 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  $\sigma_d$ , *E*); *Oktaeder* mit 48 Symmetrieoperationen (8  $C_3$ , 6  $C_2$ , 6  $C_4$ , *i*, 8  $S_6$ , 6  $S_4$ , 3  $\sigma_h$ , 6  $\sigma_d$ , *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  $C_{\infty\nu}$  Einige Beispiele sind: N<sub>2</sub>O, CICN, OCS und [SCN]<sup>-</sup>. Diese Moleküle weisen eine  $\infty$ -zählige Drehachse auf ( $C_{\infty}$ ). Die Achse mit der höchsten Zähligkeit betrachtet man nun stets als *vertikale Achse* und gibt ihr den Index "v", im vorliegenden Fall also  $C_{\infty\nu}$ . Weitere Symmetrieelemente der  $C_{\infty\nu}$ -Moleküle sind die unendlich vielen Spiegelebenen, die die Molekülachse enthalten und die daher ebenfalls vertikal genannt werden ( $\sigma_{\nu}$ ).

Lineare Moleküle mit Inversionszentrum erhalten das Symbol  $D_{\infty h}$ . Beispiele sind die Moleküle CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> sowie die Ionen [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [N<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [HF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. 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<sub>3</sub>, XeF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub> und IF<sub>7</sub>. Der Index "h" in einem Punktgruppensymbol steht für "horizontal" und besagt, dass senkrecht zur höchstzähligen Achse ( $C_{nv}$ ) eine Spiegelebene  $\sigma_h$  vorhanden ist. Dies ist beim CO<sub>2</sub> 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  $\sigma$  und/oder ein Inversionszentrum *i* Symmetrieelemente sein. Ein Molekül ohne jede Symmetrie erhält das Symbol  $C_1$  (z. B. CFClBrI). 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 ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_d$ ) vorhanden.

Das Symbol  $\sigma_d$  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<sub>3</sub>-Molekül folgende Symmetrieelemente auf:  $C_3$ ,  $3C_2 \perp C_3$ ,  $\sigma_h$ ,  $3\sigma_d$ . 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 Molekülerigenschaften 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<sub>2</sub> die Symmetrie  $C_{2v}$ , obwohl das Molekül als Ganzes nur die Symmetrie  $C_s$  aufweist.

Molekültyp	Geometrie	Beispiele	Punktgruppe
	linear	$CO_2$ , $XeF_2$ , $C_3O_2$	$D_{\infty h}$
$AB_2$			
	gewinkelt	SO <sub>2</sub> , [NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	$C_{2v}$
	linear	COS, N <sub>2</sub> O	$C_{\infty v}$
ABC			
	gewinkelt	HOCl, CINO	$C_{\rm S}$
	trigonal-planar	BCl <sub>3</sub> , [NO <sub>3</sub> ]-	$D_{3h}$
$AB_3$			
	trigonal-pyramidal	PH <sub>3</sub> , XeO <sub>3</sub>	$C_{3v}$
	planar	BClF <sub>2</sub> , ClNO <sub>2</sub>	$C_{2v}$
$AB_2C$			
	pyramidal	CINH <sub>2</sub> , OSCl <sub>2</sub>	$C_{\mathrm{S}}$
	tetraedrisch	[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$T_{\rm d}$
$AB_4$			
	quadratisch	$XeF_4$	$D_{ m 4h}$
AB <sub>3</sub> C	tetraedrisch	OPCl <sub>3</sub> , [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2–</sup>	$C_{3\mathrm{v}}$
AB <sub>5</sub>	trigonal-bipyramidal	PF <sub>5</sub>	$D_{3\mathrm{h}}$
AB <sub>6</sub>	oktaedrisch	$SF_6$	$O_{\mathrm{h}}$
AB <sub>5</sub> C	oktaedrisch	SClF <sub>5</sub>	$C_{4v}$

Tab. 2.9 Punktgruppensymbole wichtiger Molekültypen

## 2.4 Die kovalente Bindung

In Molekülen werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten, die Atome haben dabei jedoch ihre ursprüngliche Identität teilweise 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. Dies wird vor allem in BADERS Theorie der *atoms in molecules* (AIM) deutlich, auf die weiter unten eingegangen wird.<sup>23</sup> Um die Bildung von Molekülen auf der Basis der ursprünglichen 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. MUL-LIKEN (MO-Theorie). Für die Anorganischen Chemie hat sich die MO-Theorie als überlegen erwiesen;<sup>24</sup> nur sie wird daher hier verwendet.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> Eine gute Einführung in diese von RICHARD BADER entwickelte Threorie findet man unter: http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> 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, **2012**. J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle, Teubner, Wiesbaden, 3. Aufl., **2006**.

Die wesentlichen Grundlagen aller Bindungstheorien für Moleküle sind COULOMBS Gesetz, das PAULI-Prinzip und HEISENBERGS 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  $[H_2]^+$ , 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  $[H_2]^+$  erfolgreichen theoretischen Ansätze sinngemäß auf andere homonukleare zweiatomige Moleküle übertragen werden können.<sup>25</sup> Für die MO-Theorie hat daher das Ion  $[H_2]^+$  eine ähnliche Bedeutung wie das H-Atom für die Atomtheorie.

#### 2.4.1 Das Molekül-Ion [H<sub>2</sub>]+

Das Molekül-Ion  $[H_2]^+$  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:

 $H_2 \longrightarrow [H_2]^+ + e^- \Delta H^\circ = 1.49 \text{ MJ mol}^{-1}$ 

Der für  $[H_2]^+$  spektroskopisch ermittelte Gleichgewichtskernabstand beträgt d = 106 pm = 2.00  $a_0$  ( $a_0$ : atomare Längeneinheit 52.9 pm). Die Bindungsenthalpie bei 25°C ist mit 269 kJ mol<sup>-1</sup> wesentlich kleiner als beim H<sub>2</sub>-Molekül (457 kJ mol<sup>-1</sup>). Die Molekülsymmetrie von  $[H_2]^+$  ist  $D_{\infty h}$ .

Das Elektron des  $[H_2]^+$  bewegt sich im Feld zweier Atomkerne; die MOs müssen daher *Zweizentrenorbitale* sein. Es ist nun das entscheidende Problem der MO-Theorie, geeignete Einelektronen-Wellenfunktionen  $\psi$  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

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> 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 Kerne<sup>26</sup> 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, sodass 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  $\psi$  und die wasserstoffähnlichen Einzentrenfunktionen mit  $\phi$  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 1*s*-Orbital. Diese Orbitale überlappen sich in der Region zwischen den beiden Kernen (Abb. 2.12).



**Abb. 2.12** Überlappung zweier 1*s*-Orbitale zweier H-Atome im Molekülion  $[H_2]^+$ . (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

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Alle Atomkerne eines Moleküls schwingen auch bei 0 K gegeneinander (*Nullpunktsschwingung*), um die Unbestimmtheitsrelation zu erfüllen; siehe Kap. 4.2.1.

in einem 1*s*-Orbital aufhalten. Man wird daher annehmen dürfen, dass das MO in der Nähe des Kerns A dem 1*s*-Orbital des H-Atoms ähnelt. Entsprechendes gilt für den Kern B. Wenn man daher die Beeinflussung des 1*s*-Orbitals am Kern A durch den Kern B und umgekehrt zunächst vernachlässigt, kann man das MO von  $[H_2]^+$  im Grundzustand durch folgende Linearkombination annähern:

$$\Psi = \mathbf{c}_1 \cdot \phi_{\mathbf{A}} (1s) + \mathbf{c}_2 \cdot \phi_{\mathbf{B}} (1s)$$

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

$$\Psi = \mathbf{N} \left[ \phi_{\mathbf{A}} \left( 1s \right) + \lambda \cdot \phi_{\mathbf{B}} \left( 1s \right) \right]$$
(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  $\lambda$  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  $\lambda$  je nach Art der beiden Atome beliebige Werte zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  annehmen. Im Falle von  $[H_2]^+$  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  $\psi^+$  und  $\psi^-$  beschriebt, nämlich:

$$\psi^{+} = N^{+} (\phi_{A} + \phi_{B}) \quad \text{mit } N^{+} = \frac{1}{\sqrt{2 (1 + S)^{-1}}}$$
(2.8)

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

In den Normierungsfaktoren tritt das Überlappungsintegral

$$S = \int \phi_{\rm A}^* \phi_{\rm B} \, \mathrm{d}\tau$$

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 [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> als Funktion des Kernabstandes *R* zu ermitteln. Durch Einsetzen von  $\psi^+$  bzw.  $\psi^-$  in die Schrödinger-Gleichung

$$H\psi = E_{e}\psi$$

erhält man zunächst die Gesamtenergie  $E_e = E_{pot} + E_{kin}$  des Elektrons, wobei man für seine potentielle Energie  $E_{pot}$  nach COULOMBS Gesetz folgenden Ansatz macht:



Die Geamtenergie *E* des Ions  $[H_2]^+$  gegenüber seinen Dissoziationsprodukten H und H<sup>+</sup> ergibt sich dann zu:

$$E = E_{\rm e} + \frac{e^2}{R} - E_{\rm H}$$
  $E_{\rm H} = -13.6 \, {\rm eV}$ 

Von der (negativen) Energie  $E_e$  des Elektrons im  $[H_2]^+$  wird also die elektronische Energie eines H-Atoms abgezogen. Außerdem ist die Abstoßungsenergie  $e^{2/R}$  der beiden Atomkerne berücksichtigt worden, die natürlich positiv ist.



**Abb. 2.13** Niedrigste Energieniveaus von  $[H_2]^+$  als Funktion des Kernabstandes *R* einschließlich der Kernabstoßung (1 a.u. = 1 Hartree = 27.2 eV = 2625.5 kJ mol<sup>-1</sup>).

In Abbildung 2.13 ist die auf diese Weise aus den Funktionen  $\psi^+$  bzw.  $\psi^-$  berechnete Energie des  $[H_2]^+$  als Funktion des Kernabstandes *R* dargestellt. Als Nullpunkt wird die Energie der Dissoziationsprodukte gewählt. Es zeigt sich, dass nur die Funktion  $\psi^+$  einen stabilen Molekülzustand mit einem Energieminimum beschreibt. Mit der Funktion  $\psi^-$  dagegen ergibt sich bei allen endlichen Kernabständen eine größere Energie als die der Dissoziationsprodukte; daher ist dieser "Zustand" instabil. Das Elektron des  $[H_2]^+$  kann sich entweder im MO  $\psi^+$  oder im MO  $\psi^-$  aufhalten; entsprechend ist das Molekül-Ion stabil oder instabil. Man nennt diese beiden MOs daher bindend ( $\psi^+$ ) bzw. antibindend ( $\psi^-$ ). Antibindende Orbitale werden oft durch einen Stern ( $\psi^*$ ) gekennzeichnet. Die anschauliche Deutung dieser Befunde ergibt sich aus der für beide Fälle berechneten *Elektronendichteverteilung*, wobei im antibindenden "Zustand" der Kernabstand des bindenden Zustandes zugrunde gelegt wird. Diese Verteilung ist in Abbildung 2.14a für einen Schnitt durch das Ion dargestellt, wobei die Atomkerne in der Schnittebene liegen. Entscheidend ist der Verlauf der Elektronendichte  $\rho$  auf der Kernverbindungslinie. Dieser ist in Abbildung 2.14b in einer Profilzeichnung dargestellt. Man erkennt, dass die Dichte im antibindenden Fall in der Mitte zwischen beiden Kernen auf Null abfällt. Das antibindende MO besitzt also eine Knotenebene senkrecht zur Kernverbindungslinie. Dadurch wird die Abstoßung der beiden Kerne voll wirksam und das Teilchen dissoziiert spontan. Im bindenden Zustand ist die Elektronendichte dagegen zwischen den Kernen überall relativ groß. Dadurch wird die Abstoßung der beiden Kerne durch die beiden Anziehungsterme Elektron-Kern A und Elektron-Kern B überkompensiert und der Zustand ist stabil, d.h. die Energie ist niedriger als die der Dissoziationsprodukte. Diese Linie maximaler Elektronendichte auf dem Weg von Kern A nach B heißt *Bindungspfad*, und das Minimum der Dichte auf diesem Pfad heißt *bindungskritischer Punkt*. Dieser grenzt das eine Atom gegen das andere ab. Die Existenz eines solchen Bindungspfades mit einer erheblichen Dichte im Bereich zwischen den beiden Atomrümpfen wird nach der AIM-Theorie als charakteristisch für kovalente Bindungen angesehen.



**Abb. 2.14** (a) Konturliniendiagramm der Elektronendichte des bindenden ( $\psi^+ = 1\sigma_g$ ) bzw. antibindenden ( $\psi^- = 1\sigma_u$ ) MOs im Molekülion [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. (b) Änderung der Elektronendichte in [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> entlang der H-H Kernverbindungslinie in den beiden MOs.

Die Wellenfunktion  $\psi^+$  führt zu einem *Energieminimum* bei R = 130 pm, das einer Bindungsenergie von 165 kJ mol<sup>-1</sup> entspricht (61 % der experimentellen Energie). Qualitativ ist damit also die Bildung eines Moleküls [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> aus H und H<sup>+</sup> erklärt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (106 pm und 269 kJ mol<sup>-1</sup>) lässt jedoch zu wünschen übrig. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung erzielt man, wenn man die Atomfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  in der LCAO-Näherung so modifiziert, dass sie der veränderten Situation im Molekül entsprechen. Im [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bewegt sich das Elektron im Feld zweier Atomkerne (Protonen), d.h. die effektive Kernladung  $Z_{eff}$ , die auf das Elektron wirkt, muss einen Wert zwischen 1 (bei  $R = \infty$ ) und 2 (bei R = 0) haben. Durch Optimierung der Energie findet man für den Gleichgewichtskernabstand von  $R = 2 a_0$  den Wert  $Z_{eff} = 1.25$ . Dies bedeutet eine Kontraktion der 1*s*-Atomfunktionen der beiden Atome, da Z im Exponent der Wellenfunktion steht:

$$\phi(1s) = \mathbf{N} \cdot \mathbf{e}^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

Setzt man die so modifizierten (kontrahierten) Atomfunktionen in die LCAO-Gleichung 2.7 ein, findet man das Energieminimum des Molekülions bei einer Bindungsenergie von 236 kJ mol<sup>-1</sup> (88 % des experimentellen Wertes). Eine weitere wesentliche Verbesserung erreicht man, indem man die Erniedrigung der Symmetrie der AOs von  $O_h$  im isolierten Atom auf  $D_{\infty h}$  im Molekül-Ion berücksichtigt. Durch die polarisierende Wirkung des Nachbarkerns wird jedes AO so deformiert, dass es in Richtung des Nachbaratoms expandiert und in entgegengesetzter Richtung kontrahiert. Dies kann mathematisch durch Hinzufügen einer *Polarisationsfunktion* zur ursprünglichen Atomfunktion erreicht werden, etwa durch folgenden Ansatz:

$$\phi'(1s) = \mathbf{N} \cdot \mathbf{e}^{-\frac{Zr}{a_0}} [1 + \lambda z]$$

Hierbei ist  $\lambda$  eine Variable, deren Wert durch Variation bis zum Erreichen des Energieminimums gefunden wird;  $\lambda$  nimmt dabei meist sehr kleine Werte an (0.01–0.03). Die Koordinate z bezieht sich auf die Kernverbindungslinie und gibt den Abstand vom jeweiligen Atomkern an, der sich im Ursprung befindet. In positiver z-Richtung befindet sich jeweils der Nachbarkern. Eine solche Linearkombination entspricht dem Hinzumischen von etwas  $2p_z$ -Charakter zum 1*s*-Orbital des H-Atoms:<sup>27</sup>



Setzt man nun diese kontrahierte und polarisierte Atomfunktion  $\phi'$  in Gleichung 2.7 ein, ergibt sich die Bindungsenergie von  $[H_2]^+$  zu 263 kJ mol<sup>-1</sup>, was nur noch unwesentlich vom experimentellen Wert abweicht.<sup>28</sup>

Es sei schon hier darauf hingewiesen, dass auch bei allen weiteren Beispielen kovalenter Bindungen so vorgegangen wird wie hier beschrieben, indem *modifizierte Atomfunktionen* in die Linearkombination eingebracht werden, auch wenn darauf nicht immer explizit eingegangen wird. Dies ist nur ein mathematisches Verfahren, um den Aufenthaltsort des *s*-Elektrons besser zu beschreiben, da die "wahre" Wellenfunktion ja unbekannt bleibt. Es bedeutet *nicht*, dass für die Bindung von *s*-Elektronen zusätzlich *p*-Orbitale verwendet werden.

Es ist interessant, die potentielle und kinetische Energie des Elektrons im  $[H_2]^+$  mit denen des H-Atoms zu vergleichen, um die *Ursache der Bindungsbildung* zu erkennen. Da die Energie *E* bei der Bindungsbildung abnimmt, muss entweder die kinetische oder die potentielle Energie des Elektrons abnehmen (bei einem ruhenden H<sup>+</sup> gibt es weder potentielle noch kinetische Energie). Die Rechnung ergibt, dass  $E_{kin}$  beim H-Atom 0.5 Hartree und beim  $[H_2]^+$  im Gleichgewichtskernabstand 0.6 Hartree beträgt, d.h. die kineti-

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> In ähnlicher Weise werden den Basisfunktionen bei Mehrelektronen-Atomen Anteile von *d-, f-* oder sogar *g*-Funktionen zugemischt, um eine entsprechende räumliche Polarisierung zu erreichen; J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1017.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Weitere Modifizierungen führen zu perfekter Übereinstimmung: W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **1964**, 41, 3663 und 3674.

sche Energie nimmt als Folge der Orbitalkontraktion zu. Es ist also die *Abnahme der potentiellen Energie* des Elektrons, die zu einer kovalenten Bindung führt. Dies kann durch die Anziehung des Elektrons durch nunmehr zwei Atomkerne anschaulich erklärt werden. Die beiden Atome tragen jedes eine Partialladung von +0.5 e.

In der Chemie ist es üblich, die energetischen Verhältnisse bei der Molekülbildung aus Atomen in einem MO-Diagramm darzustellen.<sup>29</sup> Für die Vereinigung von H mit H<sup>+</sup> zu  $[H_2]^+$  ist das entsprechende Diagramm in Abbildung 2.15 gezeigt. Für stabile Zustände sind alle Energien negativ. Die Energie des H-Atoms beträgt –13.6 eV (–0.5 Hartree); für H<sup>+</sup> lässt sich keine Energie angeben, daher wird sein virtuelles (leeres) 1s-Orbital auf die Höhe des 1s-AO des H-Atoms gesetzt. In der Mitte des Diagramms sind die Energien des Molekül-Ions eingezeichnet, die es beim Gleichgewichtskernabstand 2a<sub>0</sub> hat, wenn das Elektron entweder im  $1\sigma_g$ - oder im  $1\sigma_u$ -MO untergebracht wird. Eingezeichnet ist die Besetzung des stabilsten MOs. Das Elektron wird mit seinem Spin durch einen Pfeil symbolisiert, wobei die Pfeilrichtung den Spin  $\alpha$  bzw.  $\beta$  kennzeichnet. Man erkennt, dass die Besetzung des  $1\sigma_{o}$ -MOs mit dem einen vorhandenen Elektron zu einem stabilen Zustand führt, der um 269 kJ mol-1 (2.7 eV) tiefer liegt als die getrennten Teilchen H und H<sup>+</sup>. Eine Besetzung des antibindenden 1o<sub>u</sub>-MOs mit dem Elektron würde dagegen sofort zur Dissoziation des Molekül-Ions führen. Die Energie Null erreicht das Elektron, wenn es ganz vom Molekül abgetrennt wird. Daher nennt man diese oberste Grenze für die Energie auch die Ionisierungsgrenze. Sie gilt entsprechend für die Atome. Die Energie des H-Atoms von -13.6 eV ist identisch der negativen Ionisierungsenergie dieses Atoms. Das Diagramm in Abbildung 2.15a enthält sowohl die elektronische Energie als auch die Kernabstoßungsenergie. Eine andere, meistens verwendete Art von Diagramm berücksichtigt nur die (elektronischen) Orbitalenergien (Abb. 2.15b).



**Abb. 2.15** Energieniveaudiagramme für das Molekülion  $[H_2]^+$ . (a) Auf der Ordinate ist die Gesamtenergie bestehend aus elektronischer Energie und Kernabstoßung aufgetragen. (b) Auf der Ordinate ist nur die elektronische Energie aufgetragen.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> Exakter wäre die Bezeichnung *Energieniveaudiagramm*, da ja außer den MOs auch meist die energetische Lage der AOs mit angegeben wird. Da sich aber der Begriff *MO-Diagramm* eingebürgert hat, verwenden wir ihn im weiteren Text mit diesem Vorbehalt.