

# Atom- und Bindungsmodelle

Mitschrift der gleichnamigen Vorlesung von O.Univ.-Prof. Dr. Boller  
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie  
Johannes Kepler Universität Linz  
im WS04/05

## 1. Was ist ein Modell ?

Ursprüngliche Bedeutung: mehr oder weniger genaue, **maßstäbliche Nachbildung** eines realen Gegenstandes. Der reale Gegenstand ist oft Gebäude, Stadt, Sonnensystem ... Meist statische Darstellung. Oft bewußt ungenau, z.B. wird bei Wohnanlage nur das Äußere dargestellt.

Mit Verbreitung der Computer neuer Aspekt der **Computersimulation** – virtual reality, 3D-Brillen usw. Grundsätzlich dynamisch (Bildaufbau am Monitor). Begriff der „Simulation“ gut passend: „Vortäuschung“ (Simulant).

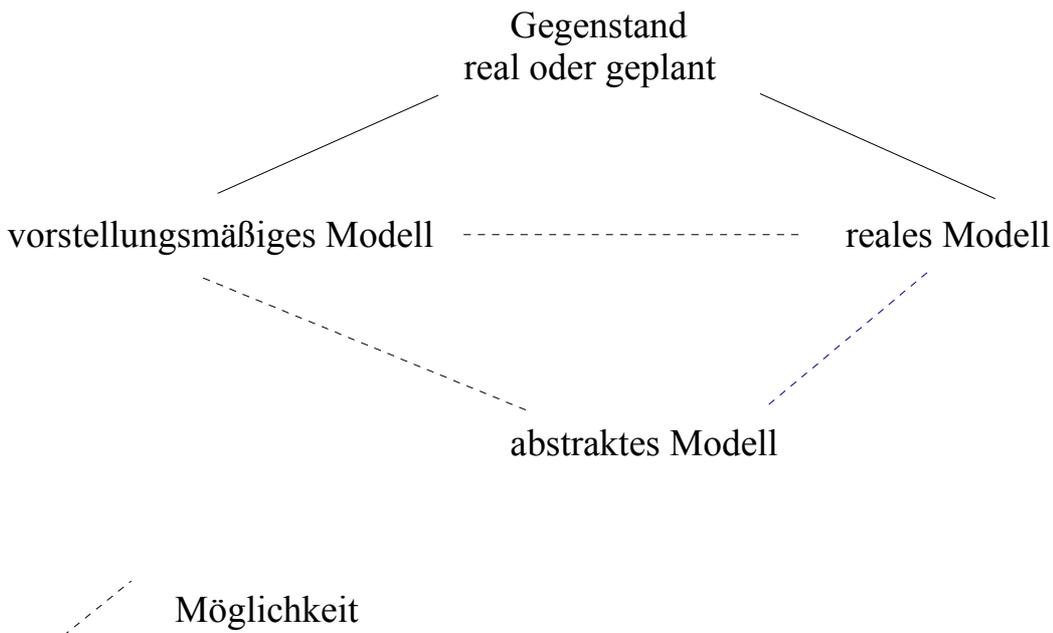
Simulation wird durch mathematische Algorithmen erzeugt, im Unterschied zu klassischen Modellen.

Mathematisches Modell -----> Berechnetes Modell  
abstrakt konkret

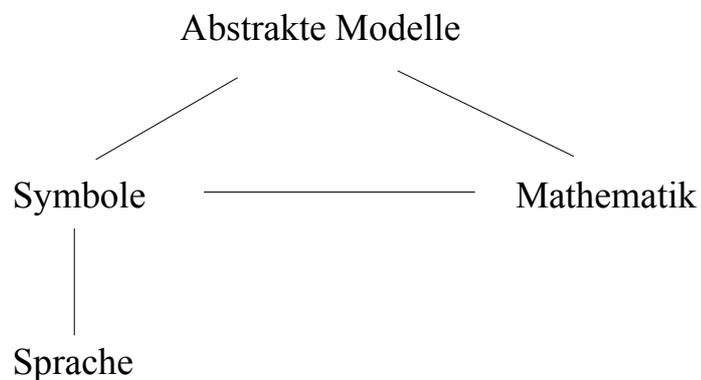
Die Modellbildung geht aber darüber hinaus, in der **vorstellungsmäßigen Modellbildung** machen wir uns von den Dingen der Alltagserfahrung Modelle. Auch die Begriffsbildung hängt mit Modellen zusammen (Vorstellung des Apfels – das Wesen des Apfels). Historische Mythen sind komplexe Modelle über die Entstehung der Welt.

## 2. Funktion des Modells

Die Veranschaulichung dient dem besseren Verständnis, besonders wichtig in der Wissenschaft. Darüber hinaus erleichtert es die Handhabung eines Gegenstandes, dient der schöpferischen Planung, wichtig bei der technischen Manipulation.



Das Modell ist in keinem Fall identisch mit dem Gegenstand. Die mehr oder weniger große Genauigkeit eines Modells kann Absicht (zu teuer, zu verwirrend,...) oder Unvermögen sein.

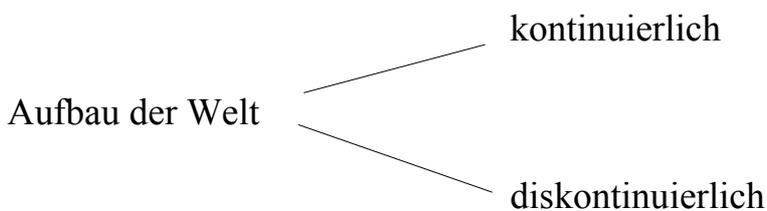


Die Modellbildung ist eines der wichtigsten Werkzeuge der praktischen und wissenschaftlichen Erkenntnis. In der Chemie sind Atommodelle besonders wichtig, vorausgegangen ist der

### 3. Philosophischer Atomismus

#### 3.1. Antike

In unserer Kultur wurde die Frage nach dem **Aufbau der Welt** zuerst von den ionischen Vorsokratikern aufgeworfen. Diese beschäftigten mehr mit der Natur, weniger mit Menschen. Die ionischen Naturphilosophen erhielten durch ihre geographische Nähe (türkische Westküste) aus den alten Hochkulturen Impulse und begannen über den Aufbau der Welt nachzudenken. Die Frage nach dem Urgrund der Dinge und Erscheinungen wurde gestellt (*archie* – der Anfang).



- Thales von Milet (~625-545): Wasser
- Anaximenes (~585-526): Luft
- Anaximander: Apeiron (in etwa: Äther) „Unbestimmtes“

Dachten homogen und materiell. Die Vielfalt der Erscheinungen wurde durch Bewegung und Veränderung erklärt. Es ist unklar ob Luft, Wasser usw. als konkrete Gegenstände oder Prinzipien gemeint waren.

- Heraklit von Ephesos (~540-480): Widerspruch, Kampf der Gegensätze. „Krieg ist der Vater aller Dinge“, „man kann nicht zweimal in denselben Fluß steigen“
- Zenon (~490-430): Paradoxien und Aporien, zeigte daß im strengen Kontinuum keine Bewegung möglich ist. Bekannt ist das Paradox „Achill und die Schildkröte“, Bsp. für Aporie (=Unmöglichkeit): „der abgeschossene Pfeil steht“.

Die **Atomisten** traten an, die Probleme die sich aus der Annahme des Kontinuums ergaben, zu lösen.

- Leukipp (5 Jhdt. v. Chr.)
- Demokrit von Abdera (~460-380 v.Chr.)  
Es gibt das Volle und das Leere. Das Volle besteht aus einer Vielzahl kleinster unteilbarer Teilchen (Atome), welche sich durch ihre geometrische Gestalt und Größe unterscheiden und zusammenhängen können. Atome bewegen sich unregelmäßig und zufällig. Die Atomisten waren Materialisten, meinten daß die Seele ebenfalls aus Atomen besteht.  
Das Leere entspricht der Vorstellung des absoluten Raums, welchen es nach moderner Auffassung nicht gibt, da immer Felder vorhanden sind.

In der weiteren Entwicklung (Aristoteles) wurde mehr Wert auf das Kontinuum gelegt, der Atombegriff geriet in Vergessenheit.

### 3.2. Neuzeit

- Rene Descartes (1596-1650, lat. Cartesius): Bewegungen – der Übergang eines Körpers in die Nachbarschaft eines anderen – hängen von Kräften ab. *Res externa* – Körper haben Substanz, sind ausgedehnt und homogen. Ansicht: die Welt als Maschine, ausgedehnt und determiniert. Tiere sind Automaten. War jedoch kein Materialist, beim Menschen wurde geistiges Prinzip anerkannt.
- Leibniz (1646-1716): kritisierte *res externa*, meinte wenn das Kontinuum teilbar ist ergeben sich mathematische Punkte. Wie man jedoch aus Punkten Kontinuum aufbauen soll ist unklar.  
Das ausgedehnte Kontinuum muß aus unteilbaren Einheiten aufgebaut sein, diese Einheiten dürfen jedoch nicht geometrischer Natur (ausgedehnt) sein. Bezeichnete sie als „formale Atome“ = „Monaden“. Monaden sind ontologische/logische Einheiten. Monaden existieren auch makroskopisch, z.B. ein Auto. Physikalisch zwar teilbar, aber wenn man es teilt, ist es kein Auto mehr. „Die Monade hat kein Fenster“, Menschen sind ebenfalls Monaden, es gibt keine wirkliche Möglichkeit zu kommunizieren.  
Ebenso ist es beim modernen Atom, teilbar in Kern und Elektronen, Kern teilbar in Nukleonen (Protonen, Neutronen), diese teilbar in Quarks (derzeit nicht isolierbar). Bei physikalisch möglicher Zerlegung eines Atoms ist es kein Element mehr, ebenso bei Molekülen.

Exkurs: diese Zerlegung in kleinere Einheiten entspricht steigender Energieskala, bei der chemischen Zerlegung eines Moleküls meist in J/mol angegeben, bei Atomen, z.B. Ionisierung, meist als Elementarprozeß (für ein Atom) in eV notiert. Keine SI Einheit, ein eV ist die Energie, die ein Elektron aufnimmt, wenn es über eine Potentialdifferenz von 1V beschleunigt wird. Bei Kernreaktionen wird in MeV gerechnet.

Die antiken Atomisten diskutierten das Leere vs. das Volle. Der leere Raum war schon immer umritten, kann es unbegrenzten leeren Raum geben ? Wurde von Kant als a priori (im Hinblick auf die Rechtfertigung erfahrungsunabhängig) unserer Vorstellung eingestuft. In der modernen Atomtheorie (20. Jhdt) wird das Atom als fast leer angesehen, nur erfüllt von elektromagnetischen Feldern. Im 19 Jhdt. erfüllte der Äther den leeren Raum. Die moderne Physik postuliert „virtuelle Teilchen“ im perfekten Vakuum. Es scheint „das Leere“ nicht zu geben.

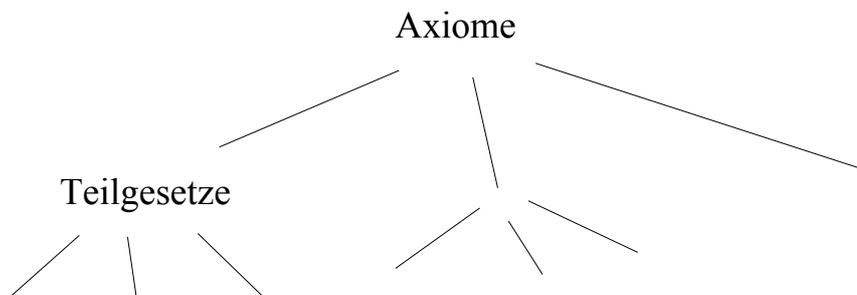
#### 4. Atomismus in den Naturwissenschaften

Jede Wissenschaft hat ihre eigene Methode, in den Naturwissenschaften werden konkrete Erscheinungen beobachtet und quantifiziert, d.h. es werden ihnen durch Messung und Berechnung Zahlenwerte zugeordnet. Die erhaltenen Ergebnisse werden durch chemische und physikalische Modelle/Theorien „erklärt“.

(Physikalische) Gesetze sind mathematische Beziehungen zwischen den Quantitäten qualitativ verschiedener Erscheinungen.

Bsp: das zweite Newtonsche Axiom  $F = ma$

Rein logisch/mathematisch nicht herleitbar oder beweisbar (Induktionsproblem, Hume), könnte höchstens von übergeordneten Gesetzen abgeleitet werden, wie z.B. das Fallgesetz aus der allg. Bewegungsgleichung. Übergeordnete Gesetze werden Axiome genannt, Beispiel: Gesetz von der Erhaltung der Masse/Energie.



Wenn das Axiom falsch ist, ist die ganze Theorie falsch (naiver Falsifikationismus). In der Praxis erweisen sich Axiome als teilweise unrichtig oder als Spezialfälle einer neueren Theorie, wie z.B. die klassische Mechanik ein Spezialfall der relativistischen Mechanik bei niedrigen Geschwindigkeiten ist.

Der moderne Atombegriff entstand aus naturwissenschaftlichen Beobachtungen, welche zu Gesetzen führten. Das wichtigste Prinzip war der Versuch, **makroskopische Erscheinungen durch mikroskopische Ursachen zu erklären**.

Beispiele:

- stöchiometrische Gesetze: konstante Proportionen, multiple Proportionen, äquivalente Proportionen.  $A_m B_n C_o$  m,n,o .... kleine ganze Zahlen.
- Gasgesetze: Volumengesetz – Volumina verhalten sich bei Reaktionen wie ganze Zahlen

Kristallographie:

- Kepler: *de nive sexangula* 1611 (über den sechseckigen Schnee), erklärte Symmetrie durch Packung winziger Tröpfchen. Befasste sich mit hexagonal und kubisch dichtester Kugelpackung zur Verladung von Kanonenkugeln auf Schiffe.
- Nicolaus Steno: Gesetz der Winkelkonstanz 1669
- Häuy: Begriff der „integrierenden Moleküle“ 1782, beobachtete daß Kalkspat bei Spaltung wieder in kleinere Rhomboeder zerfällt. Fragte sich was bei immer weiterer Teilung passiert -> kleinster Rhomboeder.
- Christian Samuel Weiss: gesetz der rationalen Achsenabschnitte 1816. Kristallflächen in Koordinatensystem verhalten sich wie ganze Zahlen
- L.A: Seber: Elementarzellen 1824, bauen Kristall auf, sind mit Atomen gefüllt.

Viele positivistische Physiker akzeptierten den Atomismus nicht. Akzeptiert von Boltzmann, Loschmidt, Maxwell,... im Bereich der kinetischen Gastheorie, statistischen Mechanik -> Erklärung der Thermodynamik.

Grundidee des **Positivismus** war daß nur die von uns wahrgenommenen Erscheinungen und Empfindungen reell sind. Alles andere wurde gelehnet, von

## Atomen bis zur Metaphysik. Vertreter: Mach

Der sog. methodische Positivismus in den Naturwissenschaften akzeptiert nur meß- und beobachtbare Phänomene als Gegenstand der Naturwissenschaften. Leugnet nicht die Existenz nicht-meßbarer Erscheinungen, hält es jedoch für sinnlos, sich damit zu beschäftigen.

Heutzutage sind viele nicht meß- und beobachtbare Theorien anerkannt: Evolutionstheorie, Stringtheorie, astrophysikalische Theorien,...

Der nächste Schritt war die **Frage, ob man Atome sehen kann**. Derart ist die Frage schlecht gestellt, natürlich kann man sie nicht sehen, aber sichtbar machen.

- Feldemissionsmikroskop: (1930er) dünne Wolframstabspitze und Leuchtschirm in Hochvakuum-Kathodenstrahlröhre. Elektronen treten aus, werden beschleunigt und werfen rundes Schattenmuster der Atome an der Spitze auf den Schirm.
- hochauflösendes Elektronenmikroskop: (späte 1930er) erfunden von Ernst Ruska, Nobelpreis 1987. De Broglie:  $\lambda = \frac{h}{p}$
- Einem Strahl von Elektronen kann über  $m$  und  $v$  eine Wellenlänge zugeordnet werden. Diese werden im Hochvakuum beschleunigt und analog zum Lichtmikroskop mit elektrischen oder magnetischen „Linsen“ (Feldern) fokussiert. Die maximale Auflösung ist  $d = \frac{\lambda}{2}$  (E. Abbe), bei kleineren Abständen Beugung. Daher für Lichtmikroskop  $d_{\max} = 0.2 \mu\text{m}$ , bei Elektronen je nach Energie 0,5 bis 1,5 Angstrom. Im Idealfall sind Atome ( $1 \text{ \AA}$ ) also sichtbar, jedoch nur widerstandsfähige Materialien, da Elektronen hoher Energie zerstörerisch sind. In der Biologie werden Objekte mit Gold bedampft, der Abdruck wird untersucht. (Folie: Wolframbronze)
- Rastermikroskope: feine Spitze tastet Oberfläche, über Regelkreis wird Tunnelstrom = Abstand konstant gehalten. Höhe wird in Grauwert übertragen. Kleinste Nadelbewegungen durch Piezokristall hervorgerufen, ändert Länge bei Anlegen von Spannung (Rastertunnelmikroskop) (Folie). Zwischenraum ca ein Atom, funktioniert nur bei Metallen. Organische Proben werden oft mit Gold bedampft.  
„Kraft“mikroskop: für elektrisch nichtleitende Stoffe, Nadel tastet wirklich die Oberfläche ab. (Folie – Graphit, Eis auf Pt)

- Röntgenstrukturanalyse: Beugungsbilder ergeben Punkte auf Film, das Strukturbild des Kristalls wird **errechnet**. Konturen geben Elektronendichte an. Ist keine echte Sichtbarmachung, grundsätzliches erkenntnistheoretisches Problem.

Objekt ---> Vermittler ---> Auge ---> Gehirn ---> Sinneseindruck ---> Bewußtsein

Verlauf bis zum Auge relativ klar, Gehirn teilweise, ab dann unklar.

Bei Mikroskopen:

Objekt ---> Apparatur ---> Bild ---> Auge ---> ....

Bei Röntgenstrukturanalyse:

Objekt ---> Apparatur ---> math. Modell & Berechnung ---> Bild ---> Auge ---> ...

Erster der sich mit diesem Problem auseinandersetzte: Kant - „Ding an sich“. Das Ding an sich ist durch die a priorischen Anschauungsformen (wie z.B. Raum und Zeit) sowie die logischen Kategorien gefiltert. Resultat: der „erfahrene Gegenstand“.

In Röntgenstrukturanalyse stecken viele versteckte Modellannahmen drinnen, die einfachste: Es gibt Atome. Also mehr als bloße Mathematik, nur bedingter Beweis für Atome. Jedoch gut bewährte Theorie. Im Zweifel mit Ockham's Messer die Theorie wählen, die weniger Axiome benötigt um die Welt zu erklären, siehe diverse Hohlwelttheorien, Epizyklen usw.

## 5. Verschiedene Atommodelle

- Elementsymbole
- chemische Formeln
- Atome als Kugeln
- Kugeln mit „Armen“
- Bohrsche's Atommodell
- Wellenmechanik

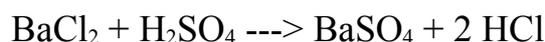
Es gibt nur vom theoretischen Standpunkt aus ein „bestes Modell“ (Wellenmechanik), da in der Praxis für manche Dinge, wie z.B. die Gasgesetze, andere Modelle vorteilhafter sind (Kugelmodell). Welches Modell verwendet wird hängt immer vom Thema ab. Keines ist identisch mit der Wirklichkeit.

### *5.1. Elementsymbole*

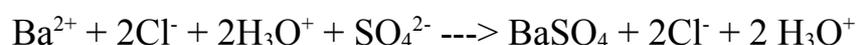
H, C, Fe, ... stehen sowohl für Element als auch ein Atom des Elements. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kann makroskopisch (Substanz) als auch atomar verstanden werden.

### *5.2. chemische Formeln*

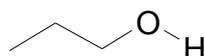
Chemische „Gleichungen“ wurden früher mit = geschrieben, heute mit Pfeilen. Sind keine Gleichungen, sondern geben Prozess an, abstrakte Beschreibung eines Vorgangs zwischen Teilchen.



Besser als Ionen notiert:



H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, ... solche Formeln sind Bruttoformeln. Der nächste Schritt sind Konstitutionsformeln – geben Struktur/Verknüpfung an.



Für alle Disziplinen gibt es Fachsprache, problematisch wenn Begriffe auch in Umgangssprache vorkommen und anders verwendet werden, oder in verschiedenen Disziplinen.

Die Fachsprache besteht aus Begriffen und Symbolen, ihre Entwicklung ist historisch ein mühsamer Prozess. In der Chemie gab es bis ca. 1860 nur rationale Bruttoformeln vom Typ  $A_xB_y$ .

1861 Buch „*Chemische Studien Teil A: Konstitutionsformeln der organischen Chemie in (geo)graphischer Darstellung*“ von Loschmidt, wichtiger Beitrag zur Formensprache. Das (geo) sollte wohl den räumlichen Aspekt betonen. Im Eigenverlag herausgegeben, wenig Verbreitung.

Atome wurden als Kugeln gesehen, in der Darstellung als Kreise abgebildet, der Radius entsprechend der Atommasse – vgl. Kekulé's „Würstchenformeln“. Der Benzolring wurde als großer Ring dargestellt, unklar ob Gruppensymbol für  $C_6$ , oder ob Loschmidt die Struktur erkannt hatte. (Folie: frühe Formelbilder, Folie: Benzol)

### 5.2.1. Die 3. Dimension

1860 entdeckte Pasteur die Enantiomorphie an Kristallen (Bild/Spiegelbild) sowie die optische Aktivität. 1874 van't Hoff und le Belle: Tetraedermodell des Kohlenstoffs zur Erklärung der optischen Aktivität. Als erkannt wurde daß C-C Bindungen drehbar sind (kein cis-trans bei Ethan), wurden im neueren Modell die Tetraeder nur mehr spitzenverknüpft. (Folie: van't Hoff'sche Tetraedermodelle).

Die Frage der räumlichen Konformation von H. Sachse 1890 anhand des Cyclohexans (Sessel und Wannenform) postuliert, erst 1915 von E. Mohr wieder aufgegriffen. Das Konzept der Spannung (Bsp. Cyclopropan – Stabilität, Reaktivitätsunterschiede bei Ringsystemen) 1885 von A. Bayer entwickelt.

### 5.2.2. moderne stereochemische Formeln

Entwicklung ab ca. 1890 (Folie), Symbole zur Darstellung von Gruppen oder unterhalb der Papierebene. Sessel- und Wannenform, C und H wurden nicht mehr eingezeichnet.

Ab ~ 1915 Röntgenstrukturanalyse (Folie: Hexamethyl-Benzol). Molekülgestalt einschließlich Bindungswinkeln und Abständen kann erkannt werden, zusätzlich die Packung im Kristall. Die Molekülgestalt in Lösung ist nicht genau gleich der im Kristall, die Abstände sind fest, die Winkel können sich ändern. In OC und einfachen AC Fällen Verständnis durch die Wellenmechanik, z.B. Hybridisierung.

### 5.2.3. Festkörper

Die Chemie entwickelte sich mit Gasen und Molekülen in Lösung, Festkörper waren eher der Mineralogie zugeordnet. Vor der Röntgenstrukturanalyse gab es kaum Möglichkeiten Aussagen über Festkörper auf atomarer Ebene zu treffen.

Gibt es Konstitutionsformeln im Festkörper und anorganischen Komplexen? Problem nicht voll gelöst. Formelsprache ist bruchstückhaft und nicht voll entwickelt. Es gibt zwar Versuche eine komplexe Formelsprache zu entwickeln, diese wird jedoch sehr unpraktisch. Daher finden oft Trivialnamen Verwendung. In der organischen Chemie sind Trivialnamen in der Regel entweder historisch (einfache Moleküle), oder Naturstoffe. Manchmal kommt es auch zu Neuschöpfungen bei komplizierten Molekülen, z.B. Fullerene. In der OC werden jedoch systematische Namen bevorzugt. Eine Mittelstellung haben Trivialnamen plus systematische Endung, z.B. Benzen.

In der AC sind bei Festkörpern vor allem Mineralnamen trivial, gelten für Zusammensetzung plus kristallographische Modifikation. Zwei Minerale mit derselben chemischen Zusammensetzung, aber verschiedenen Kristallstrukturen haben zwei verschiedene Namen (Calcit, Aragonit: beides  $\text{CaCO}_3$ ). Die Benennung erfolgt international immer mit der Endung -it, z.B. Calcit, oder es werden (national) traditionelle Namen wie „Kalkspat“ gebraucht.

Bei Aragonit in spezieller Morphologie Trivialname: Eisenblüte. Namen erlauben keinen Hinweis auf Aufbau.

Für Festkörper also keine voll entwickelte Formelsprache vorhanden, es gibt jedoch Annäherungen:

- Gruppengliederungen

analog zur OC, z.B.  $\text{CH}_3\text{OH}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kann geschrieben werden als  $\text{Cu}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aqua-Ion                      über H-Brücken  
(Farbe)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^+\text{Cl}_2^-$     Hydratisomerie     $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

elektr. (ionen)leitend

nicht leitend

- nicht-stöchiometrische Phasen

$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  und  $\text{FeS}_{1+x}$  wäre dieselbe Bruttoformel, aber aus Dichtemessungen (vgl. FeS) wird  $\text{FeS}_{1+x}$  ausgeschlossen. Die Unterbesetzung des Fe-Gitters wird durch die Formel ausgedrückt.

$\text{TiC}_{1-x}$ : Kohlenstoffgitter unterbesetzt.

Besonderheit:  $\text{TiO}$  ist in Wirklichkeit  $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{1-x}$ , in beiden Teilgittern gleich viel Fehlstellen (aus Dichtemessungen).

Fehlstellensymbole:  $\square$  wird behandelt als Element mit Masse 0, z.B.  $\text{TiC}\square_x$  oder  $\text{Ti}\square_x\text{O}\square_x$ .

$\square_{\text{C}}$  .... Fehlstelle von C.

$\triangle$  .... Zwischengitterplatz

Fehlstellensymbole von Kröger-Vink sind besser geeignet für komplizierte Moleküle:

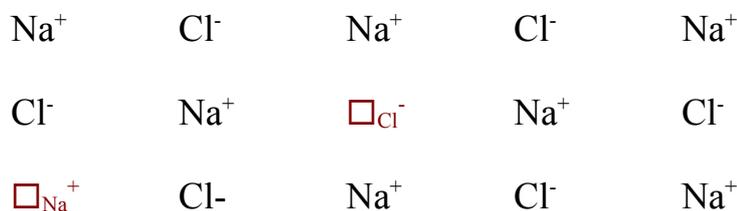
$V_{\text{A}}$  ... „vacancy“ - Fehlstelle im Teilgitter von A

$V_{\text{i}}$  ... „interstition“ - leerer Zwischengitterplatz

Wichtig für Ionen. Wenn eine Anionfehlstelle vorliegt, wird die Fehlstelle mit einem + versehen  $\rightarrow V_{\text{A}}^+$ . Um auszudrücken daß keine echte Ladung vorliegt kann man statt + einen Punkt verwenden  $\rightarrow V_{\text{a}}^{\circ}$ . Bei einem Kation wird die zugehörige Fehlstelle mit - bzw | gekennzeichnet  $\rightarrow V_{\text{K}}^{|}$  statt  $V_{\text{K}}^-$ .

Beispiele:

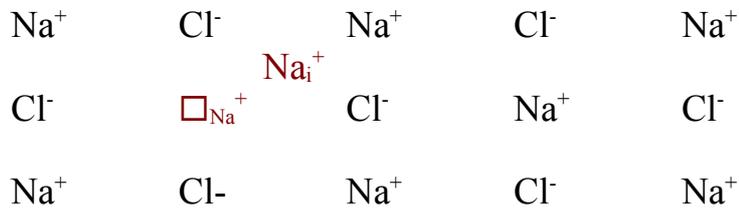
**Schottky** Fehlstellen: thermodynamisch bedingt, daher immer vorhanden.



Immer gleich viel positive und negative Fehlstellen vorhanden, je höher die Temperatur, desto mehr Fehlstellen. Ermöglichen Diffusion usw. im Kristall.



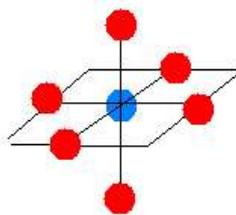
**Frenkel-Fehlstellen: Ionen in Zwischengitterplätzen**



ebenso thermodynamisch:  $\text{Na}_i^+ + V_{\text{Na}} \rightleftharpoons 0$

- Angabe von Koordinationszahlen

Symbolik von Machatschki, österr. Mineraloge.  $\text{Na}^{[6]}\text{Cl}^{[6]}$



$\text{Ni}^{[6,2]}\text{As}^{[6]}$ : Nickel hat 6 As Nachbarn, 2 eigene.  
 Flußspat  $\text{Ca}^{[8]}\text{F}_2^{[4]}$

- Bauzusammenhänge

wie hängen die Elemente zusammen?  $\text{K}[\text{FeS}_2]$ ,  $\text{SiS}_2$  enthalten  $\text{S}_2$  Ketten, eindimensional und  $\infty$  ausgedehnt:  $^1_\infty[\text{FeS}_2]^-$

Graphit: Schichten  $^2_\infty\text{C}$

$^2_\infty[\text{MoS}_2]$

$^3_\infty[\text{Si}^{[4]}\text{O}_2^{[2]}]$  Gerüst

Feldspate:  $^3_\infty[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$  oder  $^3_\infty[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$

### 5.3. Atome als Kugeln

#### 5.3.1 Klassische Kugelmodelle

##### a. Atomradien

Bis ~1900 ausschließliche Vorstellung. Elastische Kugeln zur Erklärung der Gasgesetze und Wärmeleitung. Vorstellungen über Größe: mittlere freie Weglänge im Gas abhängig vom Kugelradius.

Van der Waal'sche Gasgleichung ist die einfachste (jedoch mit theoretischer Begründung) Näherung für reale Gase. (sog. „Virialgleichungen“ sind genauer, werden empirisch ermittelt, mit Potenzreihen angepasst)

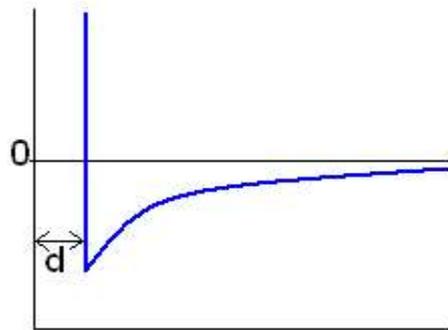
$$(p + a/v^2)(V-b) = nRT$$

Idee dahinter: **gegenseitige Anziehung** (wirkt wie äußerer Druck) und **Eigenvolumen** (sollte theoretisch  $4V_{\text{Teilchen/mol}}$  sein)

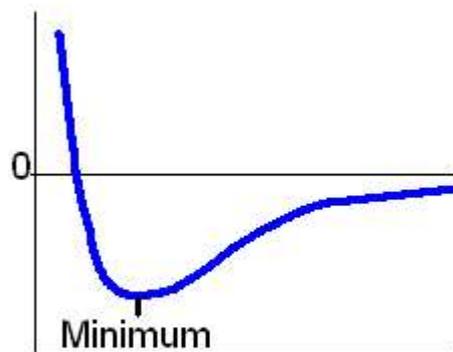
Ermöglicht Abschätzung des Atomvolumens,  $d_{\text{Luft}} = 2,7 \text{ \AA} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Andere Möglichkeit: Gas verflüssigen, Dichte messen (Annahme: dichteste Kugelpackung). Am aussagekräftigsten bei Edelgasen.

Radien sind aber keine guten Größen, wären ja nur bei starren Kugeln definiert.



Bei aneinandertossen sollte E gegen  $\infty$  gehen.



Wirklichkeit: Minimum entsprechend dem Glgw.abstand - „Nahbereichsabstossung“

Radien hängen von Partneratomen ab,  $d_{A-B}$  nicht ident mit  $d_{A-C}$ .

$$d_{A-B} \neq r_A + r_B$$

$$d_{A-B} \simeq r_A + r_B$$

Stillschweigene Voraussetzung: Kugeln berühren einander. Konsequenz: führt zu Kugelpackungsmodell, besonders in Festkörpern.

Es gibt Radiensätze, bei Ionen (besonders mit abgeschlossener Schale) funktioniert das Modell am besten. Älteste Ionenradiensätze von Goldschmidt, Pauling.

Moderne Bestimmung:

$$d_{i,j} \approx r_i + r_j$$

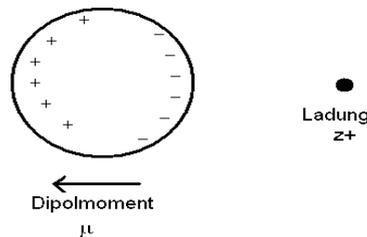
$$d_{i,j} = r_i + r_j + \delta_{ij}$$

$\delta_{ij}$  ... Fehler, Abweichung

Bei sehr vielen Meßdaten über verschiedene Abstände erfolgt die Anpassung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

$$\sum |\delta_{ij}|^2 \rightarrow \text{Minimum}$$

Problem: ein Radius muß als Ausgangspunkt bekannt bzw. festgelegt werden. Goldschmidt nahm  $r$  von  $F^-$  aus dielekt. Polarisation und Molrefraktion.



erzeugt Dipolmoment  $\mu = \alpha \cdot E$ . Bei Metallkugel ist  $\alpha = r^3$ , Goldschmidt nahm an daß es bei einem Ion ebenso ist.

Das Radienkonzept ist nicht exakt, verschiedene Radienmodelle sind in sich konsistent, aber nicht mischbar.

Es gibt qualitative Regelmäßigkeiten:

- Schale (Hauptquantenzahl, Periode) wird  $>$  von Periode zu Periode
- Ladung: innerhalb derselben Schale Anion  $>$  Kation ( $K^+$  1,350 Å,  $Cl^-$  1,822 Å – gleiche Anzahl Elektronen)
- Schalenauffüllung (innerhalb Periode) je mehr aufgefüllt, desto kleiner werden Radien (**Folie**)

(**Folie**) Vergleich Radientabellen

Mitte: Radien aus Röntgenstreuung an Kristallen – geht nur bei leichten Atomen (sonst Bindungs- $e^-$  zu wenig im Vergleich zu Gesamt- $e^-$ ) wie Diamant, NaF,... links NaCl, rechts LiF (Konturlinien)

Mitte unten: Elektronendichte -> Radius wäre Minimum bei 0,92 –  
Vergleich Radien nach Goldschmied und Pauling

Unten: Tabelle „corrected“ = aus Experimenten (Röntgenbeugung)  
konsistent adaptiert, Vergleich zu Waddington. Kationen größer, Anionen  
kleiner – muß sich ausgleichen

Je nach Art des Wechselwirkungspotentials ergeben sich verschiedene Radien.

- Ionenradien (elektrostatisch)
- kovalente Radien (je nach Bindung u. Verbindungsklasse)
- metallische Radien (sehr variabel)
- van der Waals-Radien („nichtbindende“ Radien – sind am größten)

In der OC Kombination von kovalenten und van der Waals Radien.

## b. Ionenradien

Am leichtesten theoretisch fassbar, Wechselwirkungsenergie für Ionenpaar

$$U = \frac{a}{r^n} - \frac{z_1 z_2}{4 \pi \epsilon_0 r} + DE_i + DE_a$$

/                      \

Nahbereichsabstossung      elektrostatische Anziehung

n ... 6-12, abgeschlossene Schale

z ... Ladung

$\Delta E_i$  ... Ionisierungsenergie – Erzeugung eines isolierten Kations

$\Delta E_a$  ... Elektronenaffinität, Erzeugung eines isolierten Anions

Je kleiner  $n$ , desto „weicher“ Ionen. Ionenpaare jedoch wenig realistisch, im Kristall (für ein Mol):

$$U = \frac{N}{2} \left( Z \frac{a}{r^n} - \frac{M e^2}{4 \pi \epsilon_0 d} + DE_i + DE_a \right)$$

$Z$  ... Koordinationszahl – Abstoßung mit jedem Nachbar

$d$  ... kürzester Abstand von Anion zu Kation (in ganz einfachen Strukturen)

$M$  ... Madelungskonstante – Aufintegration aller elektrost. Wechselwirkungen

$$M = \sum_{ij} \frac{z_i z_j}{4 \pi \epsilon_0 d_{ij}}$$

### c. kovalente Radien

Spezielle Radiensätze für bestimmte Verbindungsgruppen, z.B. Aliphate, Aromate,... Bei Festkörpern gibt es nicht viele die rein kovalente Bindungen haben (wie Diamant), vor allem für Tetraederstrukturen sind Radien bekannt – nur tetr. Koordination, für diese gilt: mittlere Valenz- $e^-$  zahl pro Atom = 4

$sp^3$ -Hybride (Methan, Diamant). Inkludiert klassische Halbleiter, auch bei ionischem Charakter gilt Regel. Sog. Grimm-Sommerfeld Verbindungen.

|     |                             |                                      |
|-----|-----------------------------|--------------------------------------|
| 4   | C, Si                       | Diamantstruktur                      |
| 3-5 | BN, BP, AlN, AlAs, GaN, ... | Zinkblende(kub) o. Wurzit (hex) Str. |
| 2-6 | ZnO, ZnS, CdS,...           |                                      |
| 1-7 | CuCl                        |                                      |

Ebenso bei ternären, quarternären Verbindungen:  $CuFeS_2$  (Chalkopyrit, Kupferkies). Viele Halbleiter darunter. BN: Schleifmittel, fast so hart wie Diamant. GaN: wichtiger Halbleiter für blaue Dioden. ZnO, ZnS für Fluoreszenzschirme.

Für diese wurden „kovalente Tetraederradien“ hergeleitet. Beim Vergleich mit ionischen Radien große Unterschiede, bei Vergleich der Radiensummen nicht mehr.

|     |    |              |             |
|-----|----|--------------|-------------|
| MgS | Mg | kov 1,301    | ion 0,86    |
|     | S  | <u>1,127</u> | <u>1,84</u> |
|     |    | <b>2,43</b>  | <b>2,7</b>  |

Experimenteller Abstand aus Elementarzelle: 2,60 Å (also eher ionisch)

|     |    |              |             |
|-----|----|--------------|-------------|
| ZnS | Zn | kov 1,225    | ion 0,74    |
|     | S  | <u>1,127</u> | <u>1,84</u> |
|     |    | <b>2,352</b> | <b>2,58</b> |

Experimentell: 2,34 Å (eher kovalent)

Die Koordinationszahl hat durchaus Einfluß, je größer, umso scheinbar größer r. Ein Ball läßt sich mit zwei Fingern leichter deformieren als mit acht.

#### d. Wozu Radien?

Trotz theoretischer Mängel nützlich für

- Vorhersage/Überprüfung interatomarer Abstände
- Packungsmodelle

Packungsmodelle führen zur Kristallstruktur. Wird auch für Biomoleküle und Polymere verwendet. Annahme: durch gegenseitige Anziehung wird dichtest mögliche Packung angestrebt. Diese Anziehung ist vor allem metallisch, ionisch und van der Waal's.

Es gibt zwei dichteste Packungen: kubische (ccp cubic closed packed) und hexagonal (hcp) für starre, gleich große Kugeln. (Folien Dichteste Packungen 1&2)

Beide haben dieselbe Dichte! Begriff der Raumerfüllung:  $\varphi = V_{\text{Kugeln}} / V_{\text{gesamt}}$

$\varphi = 0,74$  bei dichtester Packung. Organische Kristalle haben in der Regel niedrigere Symmetrie, streben ebenso dichte Packung an (vdW-Kräfte).  $\varphi$  ist meist 0,6 bis 0,74. (Folie – Packung von Paraffinen)

Bei verschieden großen Kugeln haben die dichtesten Packungen Lücken (Folie Dichteste Packungen 2, unten), Tetraeder- und Oktaederlücke. Kleine Atome passen hinein, ergibt noch dichtere Packungen. Sog. Interstitialphasen – Carbide (Okt.lücken), Nitride, Hydride (Tetr.lücken). Werden Oktaederlücken ausgefüllt ergibt sich NaCl-Struktur -> TiC.

### e. Modell der Koordinationspolyeder

SO<sub>4</sub> (Tetr.), Fe(CN)<sub>6</sub> (Okt.),... verbunden mit Koordinationszahl, je nachdem Tetraeder, Oktaeder,...

Polyedermodell wird besonders bei Silikaten und Oxiden verwendet. Anionisches Gerüst (Silikate) als Polyeder gezeichnet, Kationen dazwischen als Kugeln.

#### „Pauling'sche Regeln“ für Ionenkristalle

*Erste Pauling'sche Regel:* um jedes Kation bilden Anionen Polyeder (in der Regel Anion als kleiner als Kation betrachtet). Es existieren kritische Radienverhältnisse – jedes Kation strebt max. KZ an (koord. Absättigung), will andererseits in Berührung sein (Folie Koordination, oben).

(Bei Interstitialverbindungen genau umgekehrt: kleine Atome wie N,H,C zwischen großen Metallionen in Lücken. Umgekehrt da Gitter bereits robust.)

Ab KZ 4 bereits starker kovalenter Anteil. „Strebt max KZ an“ - Erhöhung der KZ erhöht die Packungsdichte, z.B. bei Hochdruckphasen. Annahme daß im Erdinneren Si nicht mehr tetraedisch, sondern oktaedrisch von O umgeben ist. Annahme wichtig beim Studium von Erdbebenwellen.

Andere Erklärungsmöglichkeiten für die Koordination:

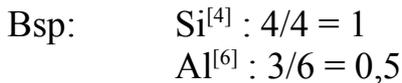
- Radienverhältnisse
- VSEPR Modell
- Hybridisierungstheorie und Kristallfeldtheorie

Radienverhältnisse als Erklärung in manchen Fällen zu simpel: NiCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ist tetr., während Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> quadr. ist.

*Zweite Pauling'sche Regel:* lokale Elektroneutralität. Ionenkristall muß (global) neutral sein, offensichtlich. Aber auch im kleineren Bereich (lokal) müssen sich Ladungen kompensieren, betrifft Kationen und deren direkte Umgebung. Zu diesem Zweck wurde der Begriff der ionischen Bindungsstärke  $b$  eingeführt

$$b = \frac{Z_{pos}}{KZ}$$

$b$  ... Bindungsstärke;  $Z_{pos}$  ... Ladung des Kations;  $KZ$  .... Koordinationszahl



Bei kovalentem Anteil wird statt der Ladung die Ox.stufe verwendet.

Um zur LE zu kommen, wird Umgebung des  $\text{A}^-$  betrachtet. Die Summe der Bindungsstärken soll gleich sein der Ladung des Anions. Regel wird selten nicht erfüllt.

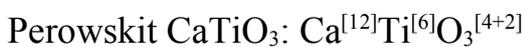
$$\Sigma b_i = Z_{\text{neg}}$$



(Folie Fluorit, Perowskit)



$$b_{\text{Ca}} = 2/8 = 1/4 \quad \text{F: } 4 * 1/4 = 1 \quad \text{stimmt}$$



$$b_{\text{Ti}} = 4/6 = 2/3$$

$$b_{\text{Ca}} = 2/12 = 1/6$$

$$\text{O: } 2 * 2/3 + 4 * 1/6 = 12/6 = 2 \quad \text{stimmt}$$

*Dritte Pauling'sche Regel:* Kationen sind im Zentrum der Polyeder, stoßen sich maximal voneinander ab, daraus folgt daß Eckenverknüpfung bevorzugt vor Kanten- vor Flächenverknüpfung auftritt.

Bei Silikaten fast ausschließlich Eckenverknüpfung, Ausnahme „Stischowit“ - Hochdruckmodifikation in Einschlagkratern von Meteoriten (kantenverknüpft).

$\text{SiS}_2$ :  $^1_{\infty}[\text{SiS}_4]$  tetr. kantenverknüpft.  $\text{SiS}_2$  ist weniger polar als  $\text{SiO}_2$ , Eckenverknüpfung bei sehr ionischen Verbindungen, bei größeren Anionen ( $S > O$ ) haben Kationen größere Distanz.

Andere Ausnahmemöglichkeit: Rutil  $\text{TiO}_2$  (**Folie Rutil**). In einer Ebene eckenverknüpft, ober und unterhalb kantenverknüpft.

$\text{MoO}_2$  auch in Rutilstruktur, leitet etwas den elektrischen Strom, deutet auf gewisse Wechselwirkung zwischen den Metallionen hin. Kantenverknüpft verbunden nicht mit Abstoßung, sondern evtl. sogar Anziehung.

Die Pauling'schen Regeln sind typisch für die chemische Modellbildung. Einfach, anschaulich, nützlich und theoretisch unexakt.

Kristallmodelle:

- Kugelmodelle (ball & sticks)
- Skelettmodell (nur Bindungen als Kanten)
- Packungsmodell (realistisch aber unübersichtlich)
- Polyedermodell
- sowie Kombinationen

(**Folie Darstellungsweisen von NaCl**)

### 5.3.2 Verfeinerung des Kugelmodells

#### a. Volumsinkremente

Bei Bestimmung der Packungsdichte, v.a. bei organischen Verbindungen Berechnung von Molekülvolumina. Wichtig für Packungsmodelle (**Folie Volumsinkremente**).

#### b. Interatomare Abstände

Interatomare Abstände als Einheit (statt Zerlegung in Radien). Werden daher immer für Atombindungspaar (C-Cl, Be-F,...) angegeben.

|                                     |          |        |
|-------------------------------------|----------|--------|
| Folge: Konzept der Bindungsordnung. | C ---- C | 1,54 Å |
|                                     | C == C   | 1,33 Å |
|                                     | C ≡ C    | 1,21 Å |

Wenn man Abstände hat (**Folie Bindungsabstände**) kann man interpolieren, ergibt z.B. Bindungsordnung von 1,3. (**Folie Abhängigkeit des C-C Abstandes ...**)

Graphit: 4/3, Benzol: 3/2

### c. Bindungswalenzmodell

Einfachbindung: Bindungswalenz von 1

Zweifachbindung: 2

Bindungswalenz von C: 4

Bindungswalenz (entspricht  $\Sigma$  Bindungsordnung) als Funktion der Bindungslänge.

Wurzeln des Modells: Pauling (’sche Regeln) – ionische Bindungsstärke

Pauling: Metallbindung

Wurde für Ionenkristalle aufgegriffen, ist aber allgemein anwendbar. Prinzip: man definiert Bindungswalenz  $v_{ij}$

$$v_{ij} = f(\text{Bind.abst } ij) = \exp[(R\Phi_{ij} - d_{ij})/b_{ij}]$$

$d_{ij}$ ,  $b_{ij}$ : empirische Werte für Bindungspaar i und j

$R\Phi_{ij}$ : Abstand für Bindungswalenz = 1. Wenn gleich  $d_{ij} \rightarrow v_{ij} = 1$

Werte sind für alle Elementpaare tabelliert.  $b_{ij}$  ist meist weniger wichtig, in vielen Fällen kann es einfach 0,37 gesetzt werden. Gibt „Härte“ (Stauchbarkeit) der Bindung an.

Es gilt:  $\Sigma v_{ij} = |v_{\text{chem}}|$  Summe sollte dem Betrag nach der chemischen Valenz entsprechen (vgl. 2te Pauling’sche Regel). Unterschied zu ionischer Bindungsstärke: je mehr Nachbarn, desto weiter weg.

$$b: dv_{ij}/d_{ij} = \text{Änderung der Bindungswalenz mit dem Abstand} = 1/b^2 \exp[(R\Phi_{ij} + d_{ij})/b_{ij}]$$

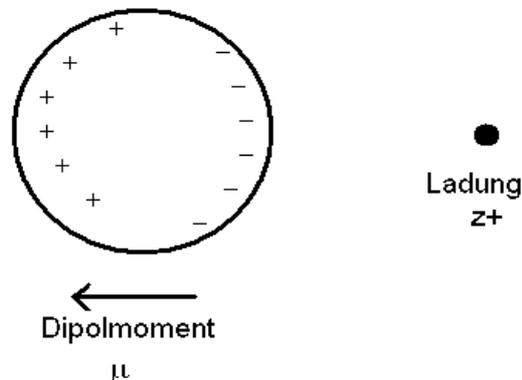
Je größer  $b$ , desto weniger Änderung  $\rightarrow$  geringe Abhängigkeit vom Abstand. Bindung ist „weich“.

Modell dient zur Überprüfung von Abstände, oder bei Übergangselementen zur Bestimmung der Ox.stufe – z.B. Entscheidung ob  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt. Ermöglicht auch Bestimmung von Ladungsverteilung in komplexen Ionen.

### d. Modell der „Härte“ von Atomen u. Ionen: elastische Kugeln

Ionenradien abhängig von KZ – Bälle um so schwerer komprimierbar, je mehr Stellen gepresst werden (*scheinbarer*  $r$  wird größer). Hängt zusammen mit Nahbereichsabstoßung. Je steiler, umso härter ist die Kugel. Hart: Edelgaskonfiguration, kleine Atome und Ionen.

Konzept der Polarisierbarkeit:



$$\mu = \alpha \cdot E \quad \alpha \dots \text{Polarisierbarkeit}$$

Bei Metallkugel  $\alpha \approx r^3 \approx V$

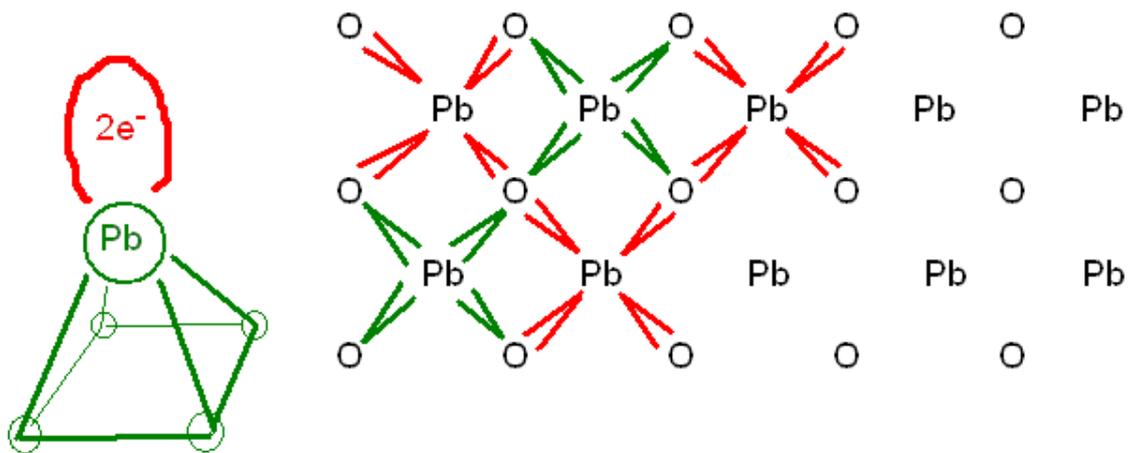
Man unterscheidet zwischen polarisierenden und polarisierbaren Ionen. Hängt mit Härte zusammen. Polarisierend: klein, hart, hoch geladen, Kationen ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Polarisierbar: weich, groß, Anionen.

In Kationen  $e^-$  viel fester gebunden – Überschussladung des Kerns  $\rightarrow$  kleiner. Kombination polarisierender und polarisierbarer Ionen: Effekt in Richtung Kovalenz, da Elektronenhüllen ineinander gezogen werden. Führt zu Schichtgittern, z.B.  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ . „van der Waals Lücke“.  $\text{BeCl}_2$  kov. Charakter,  $\text{MgO}$  für hochschmelzende Keramiken, auch Bor bildet fast keine ionischen Bindungen.

Mit abnehmender KZ werden Pol.effekte kleiner. In der Natur gibt es keine freien Elektronenpaare, nur in Gasphase oder gefroren in Edelgasmatrix. Beim verdampfen von  $\text{NaCl}$  in Gasphase  $\text{NaCl}$  Moleküle (kov. Bind.).

Sehr stark pol.bare Ionen: mit freiem Elektronenpaar. Sind vor allem die schweren HG Elemente mit um 2 erniedrigter Ladung.  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  haben z.B.  $6s^2$  außen. Oft unregelmäßige oder besonders einseitige Koordination, z.B.  $\text{PbO}$  (Bleiglätte).

Exkurs: zwei Modifikationen [ $\text{PbO}_{\text{rot}} \rightarrow 488^\circ\text{C} \rightarrow \text{PbO}_{\text{gelb}}$ ] (thermochrom). Besteht aus Schichten von quadratischen [ $\text{PbO}_4$ ] Pyramiden, Blei an der Spitze.



- 5.4. Kugeln mit „Armen“
- 5.5. Bohrsche's Atommodell
- 5.6. Wellenmechanik

## 6. Elektronegativität

Typisches chemisches Konzept, nicht exakt. Pauling gilt als Begründer (1932), es gab aber Vorläufer. Verbunden mit dem Begriff der Affinität, führt zurück zu den Anfängen der Chemie (2. Hälfte 18 Jhd.). „Affinität“ verband sowohl elektrische Eigenschaften als auch Säure-Base Wechselwirkung.

1809: Avogadro Säure-Base-Antagonismus in Oxygenivitätsskala. 0 ist Maximum, versuchte Skala über elektrische Messungen (Kontaktpotentiale) aufzustellen.

1811: Berzelius entwickelte elektrochemische Theorie der chem. Affinität, verwendet das erste Mal das Wort Elektronegativität. Dachte bereits an Ladungsverschiebung im Atom. Probleme bei der Erklärung in OC.

1870: George Baker postulierte drei wichtige atomare Eigenschaften – Atomgewicht (Masse), Valenz und EN.

Lothar Meyer: Periodizität der EN im Kurzperiodensystem (HG). Auch heute noch bei Ü-Elementen wenig konkrete Werte, da keine klassisch kov. Bindungen vorliegen.

Qualitative Begriffe: elektropositiv und -negativ, hängt in kov. Bindung mit Ladungsverteilung zusammen. Ab 1930ern Versuch diese qual. Begriffe mit einfachen Zahlen zu quantifizieren (Pauling, Millikan). Es entstanden EN-Tabellen, jedes Element bekam eine Zahl zugewiesen.

1932: *Pauling* Berechnung der ersten Tabelle auf thermochem. Basis. Bindung A-B, A kommt als Element vor, muß zuerst dissoziieren. Diss.energien:  $D_{AA}^1$ ,  $D_{BB}^1$ ,  $D_{AB}^1$  ( $^1$  experimentelle Werte, ' geom. Mittel, X... Elektronegativität).

$$D'_{AB} = \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$
$$\Delta D_{AB} = D_{AB}^1 - D'_A$$

man definiert

$$(\Delta D_{AB})^{1/2} = k(X_A - X_B)$$

Wieder dasselbe Problem wie bei Ionenradien – ein Element muß definiert werden.  $X_F = 4$ , Skala von 4 bis theoretisch 0 (Cs = 0,8). Methode eher undurchsichtig und willkürlich. Alle späteren Skalen passten sich durch Faktor an Pauling F=4 an.

1934: *Mullikan* entwickelte einfachere Methode

$$X = \frac{1}{2} (E_I + E_A)$$

( $E_I$  ... Ionisierungsenergie (Bildung Kation),  $E_A$  ...  $e^-$ Affinität (Bildung Anion))

Nachteile:  $E_A$  ist oft nicht bekannt, schwer zu messen. Nur bei klassischen Anionen anwendbar. Außerdem hängt EN von Ox.Stufe ab (auch bei Pauling).

1958: *Allred-Rochow*  $X \approx Z_{\text{eff}} / r^2$

( $Z_{\text{eff}}$  ... effektive Kernladungszahl,  $r$ ... kov. Atomradius)

(Folie Vergleich EN-Tabellen)

Atomgruppen: Zuordnung von EN zu Atomgruppen versucht, aber nicht sehr erfolgreich. Nur qual. Aussagen möglich, wie z.B.  $X_{\text{-CF}_3} > X_{\text{-CH}_3}$ .

Alles semi-empirische, semi-quantitative Konzepte. EN hängt zusammen mit  $E_I$ , Normalpotential der elektrochemischen Spannungsreihe (kleine EN -> hohes pos. Normalpot.) Bei Metallen Unterteilung in edel/unedel – Edelmetalle stark elektronegativ.

(Folie Ionisierungsenergien, Elektronegativitäten) EN von Au entspricht EN von Iod, zeigt sich in manchen Verbindungen: CsAu ist keine Legierung, sondern Cäsiumaurid  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$

(Folie Vergleich einiger allg. Eig von Atomen) Einfluß der Schale. Bei Cu zusätzlich Einfluß des Lösungsmittels, in  $\text{H}_2\text{O}$  ist  $\text{Cu}^{2+}$  stabiler als  $\text{Cu}^+$ .

Bei Berechnung der EN nach Allred-Rochow Begriff der **effektiven Kernladungszahl** verwendet.  $Z_{\text{eff}}$  rührt von strukturierter  $e^-$  Wolke her,  $e^-$  Dichte (Aufenthalts-wahrscheinlichkeit). Daher auch abhängig von Art der Wellenfunktion, auf welche die Abschirmung wirkt. Wirkt am wenigsten auf s-Elektronen. Darüber hinaus orientieren sich Orbitale so, daß höchste  $e^-$  Dichte dort herrscht wo Abschirmung am geringsten ist - „spezielle Aufenthaltswahrscheinlichkeit“.

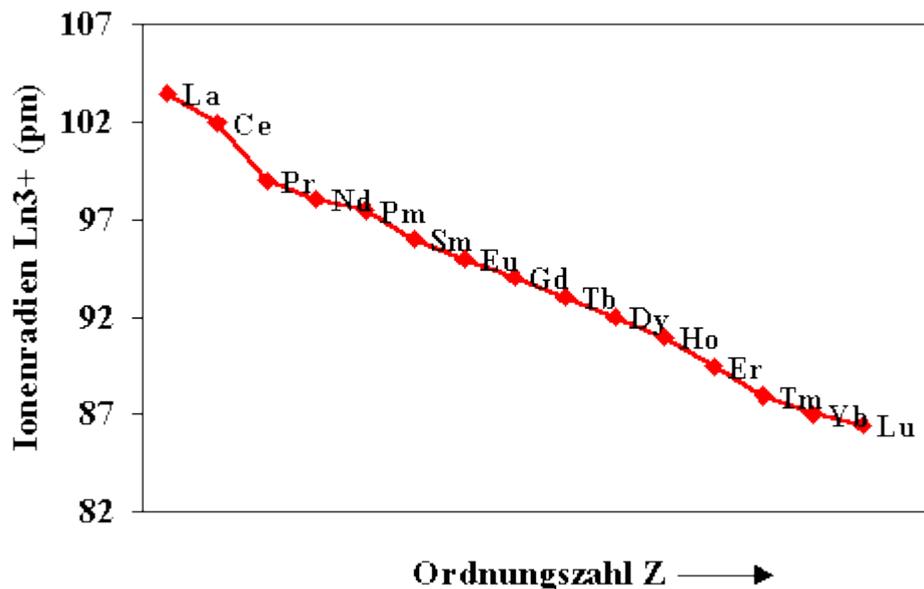
Abschirmung nimmt mit  $n$  stark zu. 3d Elemente besitzen im Vergleich zu 4d, 5d relativ lokalisierte Elektronen (ausgeprägte magnetische Eigenschaften, siehe Fe), 3d Elektronen sind kernnah. 4 und 5 d sind im Raum ziemlich ausgedehnt, sehr schwach magnetisch. Dasselbe gilt für 4f vs. 5f. 4f ziemlich lokalisiert, 5f (Th,U) benehmen sich ähnlich wie d Elemente (wie 6d - Th wie 4d). 4f Elemente sind untereinander ziemlich ähnlich.

Halbvolle und volle Unterschalen, auch p und d, sind kugelsymmetrisch -> geringste Abschirmung.  $Mn^{2+}$  hat z.B. halbgefüllte Schale, bildet kleines Minimum im Ionenradius. Folge davon ist sog. Lanthanoidenkontraktion:

$La^{3+}$ : 1,16 Å

$Lu^{3+}$ : 1,01 Å

Hat zur Folge daß Zr und Hf praktisch gleich groß sind. Kommen gleichzeitig vor, chemische Unterschiede sind gering. Erst durch Reaktorbau (Hf schluckt n) Methode zur Isolierung entwickelt. Ebenso bei Nb-Ta und Mo-W mit abnehmendem Effekt.



Mosley'sches Gesetz: Abschirmung von innerer Schale kann man gleich 1 setzen, dient zur Berechnung der Kernladungszahl aus Röntgenspektrum.

(Folie – 3s/3p Durchdringung)

## 7. Die chemische Bindung

Besser wäre es von der Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen zu sprechen. Wechselwirkungen können schwach/stark anziehend und abstoßend sein.

anz./stark: Bindung

anz./schwach: van der Waals Kräfte (vdW= alle schwachen Kräfte, auch Dipol-Dipol. Dispersionskräfte sind nur der wichtigste Unterfall)

abst./elektrostatisch: Ionen

abst./Nahbereichsabst.: hat elektrost. Komponente, aber Hauptgrund ist das Pauli-Prinzip.

Wenn man Potential definiert, etwa Energie gegen Abstand, ist das Potential im anziehenden Fall negativ, ansonsten positiv. Jede Pot.kurve hat anz. u. abst. Ast. Die Stärke zeigt sich in der Tiefe des Minimums.

Leonard-Jones-Potential:  $E = \frac{-a}{r^b} + \frac{b}{r^n}$

Hohes n bei Edelgaskonfiguration,  $6 \leq n \leq 12$ . Niedriges n - „weich“, hohes n „hart“. b und n werden empirisch ermittelt.

Ursache für Bindungen überwiegend elektrostatisch. Einfache elektrostatische Modelle liefern meist gute Erklärungen, mit ein wenig Elektromagnetismus (Spin-Wechselwirkungen) plus den Gesetzen der Quantenmechanik (besonders dem Pauli Prinzip). Die chemische Bindung ist daher mit der klassischen Physik alleine nicht erklärbar – nicht einmal die Ionenbindung. Die Existenz von Ionen bedarf der quantenmechanischen Erklärung.

Die vier klassischen Bindungstypen (metallisch, ionisch, kovalent, vdW) sind nicht grundverschieden – nur idealisierte Extremfälle allgemeiner Zustände. In Wirklichkeit überwiegen Mischtypen, besonders ausgeprägt in kondensierten (s,l) Phasen. (Folie Bindungstetraeder)

In Molekülen kann entweder nur eine (homodesmisch) Bindungsart vorkommen, oder mehrere (heterodesmisch). Bsp NaAc – im Ac-Ion kovalente Bindungen, zwischen Na und Ac ionisch. Auch Graphit ist heterodesmisch – in den Schichten kovalent, zwischen den Schichten vdW. Ebenso MoS<sub>2</sub>.

Bei schwachen vdW-Kräften spricht man von vdW-Lücke – im geometrischen Sinn, z.B. bei Graphit, können in Lücke Atome eingelagert werden - „intercalieren“.

Verwendung von „intercalieren“ besser als „einlagern“, da dies schon von den Heckschen Einlagerungsphasen (TiC) besetzt ist. Das Intercalieren von Ionen im Graphit führt zur Oxidation oder Reduktion. Kationen werden reduziert, Anionen oxidiert.

Welcher Bindungstyp entsteht?

Erklärt durch

- Oktettregel
- Elektronegativität

Die **Oktettregel** wurde von Kossel für Ionen und Lewis für kovalente Bindungen formuliert. Bei Ionen Übertragung der Valenz- $e^-$ , Lewis (1915) Punkt- und Strichnotation.

Eigentlich nicht klar wieso die Oktettregel von Kossel oft stimmt, besonders bei Anionen. Die Bildungsenergie von Sauerstoff  $O^{2-}$  ist +720J,  $O^-$  wäre +142J. Wieso gibt es nur  $O^{2-}$ ? Trotz Oktettprinzips endotherm!

Die Oktettregel gilt grundsätzlich nur für HG Elemente und Übergangselemente mit  $d^5$  oder  $d^{10}$  (halb oder ganz gefüllt) – chemisch relativ inert, wie  $Cu^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ .

### Elektronegativität

| Valenzelektronen | XE    | DXE   | Bindung                                 |
|------------------|-------|-------|---|
| < 4              | < 1,9 | < 0,9 | metallisch                              |
| < 4              | > 1,9 | klein | kovalent (besonders Bor – $e^-$ Mangel) |
| < 4              | < 1,9 | > 1,9 | ionisch                                 |
| $\geq 4$         | > 1,9 | < 1,9 | kovalent                                |

Bei kovalenten Bindungen der Übergangselemente: 18  $e^-$  Regel. (Kryptonschale)  $8+10d$ . Es gibt jedoch mehr Verletzungen dieser Regel als der Oktettregel.

*Homöopolare Bindungen:* Bindungspartner stellen gleich viel  $e^-$  zur Verfügung. Hochschmelzende Metalle, Legierungen und intermet. Phasen. Nur 1 bis 2  $e^-$  pro Atom für die metallische Bindung (üblicherweise  $s-e^-$ ), der Rest ist kovalent gebunden,  $d-d$ .

(Folie) Vergleich Schmelzpunkte  $d^0s^1$  (K, RB, Cs) vs.  $d^{10}s^1$  (Cu, Ag, Au)

## Cluster und Koordinationsverbindungen

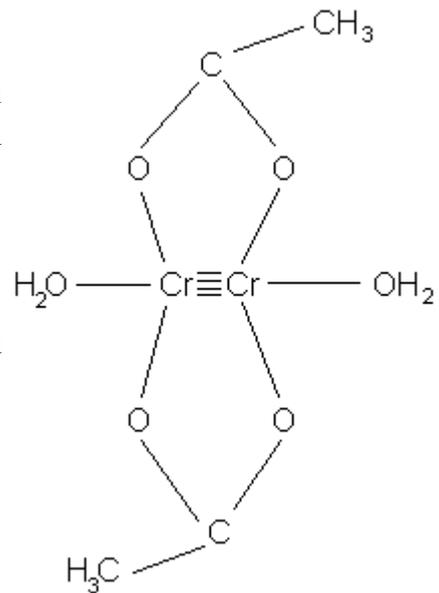
Cluster: molekularartiges Gebilde, durch nichtklassische Bindungen zusammengehalten. (oft in Gasphase, kugelförmig). Mit  $18e^-$  besonders stabil.

Koordinationsverbindung: d-Akzeptor und s,p-Donor (Liganden) Orbitale. Die koordinative Bindung ist dativ.  $Fe^{2+}$  z.B. als Gegenmittel bei  $CN^-$  Vergiftungen, bildet gelbes Blutlaugensalz  $K_4[Fe(CN)_6]$  –  $18e^-$ . Carbonyle:  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni(CO)_4$ ,  $Co_2(CO)_9$  – immer  $18e^-$ .

Bsp. Cr(II)Acetat.  $Cr_2(O_2CCH_3)_4 \cdot 2H_2O$

Cr(II) hätte  $3d^4$  Konfiguration, wäre paramagnetisch durch 4 ungepaarte Spins. CrAc ist jedoch diamagnetisch. Es wurde postuliert:

Vierfachbindung zwischen Cr und vier Ac Liganden. Cr-Cr Abstand ist tatsächlich mit  $2,36 \text{ \AA}$  sehr kurz. Elektronen zählen: jedes Cr hat durch Ac  $8e^-$ , von Vierfachbindung auch  $8e^-$ , von  $H_2O$  2  $\rightarrow 18e^-$



## Bändermodell

(Folie Bändermodell 1) Bändermodell ist keine geometrische, sondern energetische Betrachtung. Überlappung von „verbotenen Zonen“. Band = Verbeitung der Atomterme.

(Folie Bändermodell 2) Oberstes volles Band wird als Valenzband bezeichnet – hat jedoch wenig mit Valenz- $e^-$  zu tun, meist Rumpf- $e^-$ . Leitfähigkeitsband ermöglicht Bewegung der  $e^-$ . Es werden nur die Elektronen gehoben, die nahe dem Fermi-Niveau sind – benötigen wenig Energie.

Isolator: „leere“ Bänder (nicht realisierte Zustände) und große verbotene Zone

Halbleiter: verbotene Zone in Größe der thermischen Anregungsenergie

dotierte Halbleiter: Störniveaus in der verbotenen Zone erzeugt.