

Chemie

B. Plewinsky
M. Hennecke
W. Oppermann

Chemie ist die Wissenschaft von chemischen Reaktionen und den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Stoffen. Chemie befasst sich mit der Zusammensetzung und der Struktur von Substanzen ebenso wie mit den Bedingungen und Auswirkungen von Reaktionen.

Im Hochschulbereich wird die Chemie häufig in die Anorganische Chemie, die Organische Chemie und die Physikalische Chemie unterteilt; daneben sind als Teilfächer die Analytische Chemie, die Technische Chemie, die Makromolekulare Chemie und die Theoretische Chemie verbreitet.

Chemie hat Übergangsgebiete zur Physik (Atom- und Molekülphysik, Thermodynamik, Halbleiterphysik), Biologie (Biochemie, Molekularbiologie), den Geowissenschaften (Kristallographie) und den Ingenieurwissenschaften (Verfahrenstechnik, Werkstoffkunde, Umwelttechnik).

1 Atombau

1.1 Das Atommodell von Rutherford

Lenard (1903) untersuchte die Streuung von Elektronen an Metallfolien. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichten Rückschlüsse auf die Größe der streuenden Metallatome. Bei der Verwendung langsamer (energieärmer) Elektronen ergab sich ein Atomradius von etwa 10^{-10} m. Wurden schnelle Elektronen verwendet, so führten die Versuchsergebnisse zu einem Radius von ca. 10^{-14} m. Rutherford führte mit α -Teilchen (das sind zweifach positiv geladene Heliumatome) ähnliche Streuversuche an dünnen Goldfolien durch.

In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, die Lenard mit schnellen Elektronen erhielt, ergaben Rutherfords Experimente einen Teilchenradius von etwa 10^{-14} m.

Folgerungen Rutherfords: Ein Atom besteht demnach aus einer Hülle und einem Kern. Der Durchmesser des Atomkerns beträgt etwa 10^{-14} m, der der Hülle ungefähr 10^{-10} m. Im Kern des Atoms muss praktisch die gesamte Masse des Atoms vereinigt sein, da sonst eine Ablenkung der relativ schweren α -Teilchen nicht möglich ist. Um den positiv geladenen Kern kreisen die fast masselosen, negativ geladenen Elektronen (Ruhemasse eines Elektrons $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31}$ kg) mit einer solchen Geschwindigkeit, bei der die Zentrifugalkraft durch die Coulomb'sche Anziehungskraft gerade kompensiert wird (Planetenmodell des Atoms).

Kritik des Rutherford'schen Atommodells:

- Dieses Atommodell steht im Widerspruch zu den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik, wonach elektrisch geladene Teilchen, die eine beschleunigte Bewegung ausführen, Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben müssen. Deshalb können Elektronen in Atomen, die nach Rutherfords Vorstellungen aufgebaut sind, den Kern nicht mit konstantem Abstand umkreisen, sondern müssten sich spiralförmig dem Atomkern nähern, um schließlich auf ihn zu stürzen.
- Eine Erklärung der Linienstruktur der Atomspektren (vgl. B 20.4) ist mit diesem Atommodell nicht möglich.

1.2 Das Bohr'sche Atommodell

Um die unter 1.1 erwähnten Widersprüche der Rutherford'schen Theorie zu beseitigen, stellte Niels Bohr die folgenden zwei Postulate als Grundlagen seines Atommodells auf:

1. Es gibt Elektronenbahnen, auf denen die Elektronen den Atomkern umkreisen können, ohne Energie durch Strahlung zu verlieren (so genannte stationäre Zustände). Es existiert eine diskontinuier-

liche Schar solcher Bahnen. Für sie gilt die Bedingung, dass der Drehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches des Drehimpulsquantums $\hbar = h/2\pi$ sein muss ($h = 6,62606896 \cdot 10^{-34}$ J s Planck-Konstante):

$$m_e v_n r_n = n\hbar$$

m_e Ruhemasse des Elektrons,

v_n Geschwindigkeit des Elektrons auf der n -ten Bahn,

r_n Radius der n -ten Bahn.

Die Zahl n , die als Haupt-Quantenzahl bezeichnet wird, kann ganzzahlige Werte von 1 bis unendlich annehmen.

- Beim Übergang eines Elektrons zwischen zwei stationären Zuständen wird rein monochromatische Strahlung emittiert bzw. absorbiert. Ihre Frequenz ν ist durch die Energiedifferenz ΔE der stationären Zustände gegeben:

$$h\nu = \Delta E.$$

Leistung und Grenzen des Bohr'schen Atommodells

- *Atomspektren:* Das Linienspektrum des Wasserstoffatoms (vgl. B 20.4) lässt sich, wie Balmer empirisch fand, durch die folgende Gleichung darstellen:

$$\nu = R_\nu \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_a^2} \right), \quad n_a > n_i.$$

$R_\nu = 3,28984195 \cdot 10^{15}$ Hz Rydberg-Frequenz, n_i, n_a Haupt-Quantenzahlen.

Mithilfe der Bohr'schen Theorie ist es möglich, die Rydberg-Frequenz und damit das Spektrum des Wasserstoffatoms zu berechnen. Anschaulich lässt sich nach Bohr das Zustandekommen des Linienspektrums des Wasserstoffatoms folgendermaßen interpretieren: Durch Energiezufuhr wird das Elektron vom Grundzustand ($n = 1$) auf einen angeregten Zustand ($n_a > 1$) angehoben. Wenn das Elektron dann wieder auf eine energieärmere (kernnähere) Bahn ($n_i < n_a$) zurückfällt, gibt es Energie in Form eines Photons ab. Die Energie des Photons ist gleich der Energiedifferenz der beiden stationären Zustände (vgl. Bild 1-1).

Die Spektren von Atomen mit mehr als einem Elektron können mit Hilfe der Bohr'schen

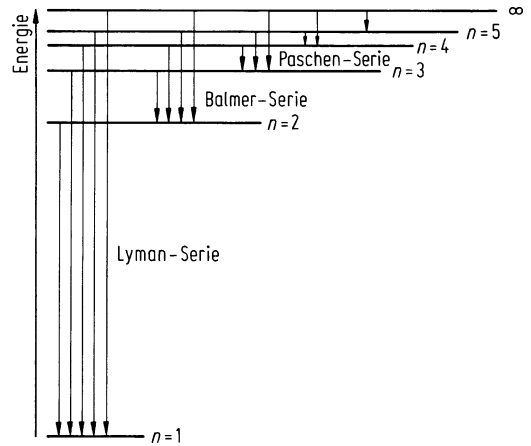


Bild 1-1. Termschema des Wasserstoffatoms

Theorie nicht mehr quantitativ beschrieben werden.

- *Periodensystem:* Das Bohr'sche Atommodell wurde besonders von Sommerfeld verfeinert. Diese erweiterte Theorie ermöglichte es, die Systematik des Periodensystems (siehe 2) mithilfe weiterer Quantenzahlen (siehe 1.4.2) zu deuten.
- *Heisenberg'sche Unschärferelation:* Nach Heisenberg ist es nicht möglich, gleichzeitig genaue Angaben über Ort und Geschwindigkeit von Partikeln zu machen. Es gilt (vgl. B 25.1):

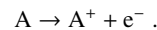
$$\Delta p_x \Delta x \geq h/2\pi = \hbar.$$

$\Delta p_x, \Delta x$ Unbestimmtheit von Impuls- bzw. Ortskoordinaten derselben Raumrichtung.

Als Folge dieser Theorie muss die Vorstellung einer Teilchenbahn von Mikroobjekten – z. B. von Elektronen – aufgegeben werden.

1.3 Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität

Als *Ionisierungsenergie* wird die Energie bezeichnet, die zur Abtrennung eines Elektrons aus einem Atom A erforderlich ist. Dieser Vorgang kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Von dem einfach positiv geladenen Ion A^+ können weitere Elektronen abgegeben werden. Auf diese Weise entstehen mehrfach geladene Ionen, z. B.:

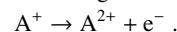
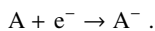


Tabelle 1-1. Elektronenaffinität E_A einiger Atome

Vorgang	E_A/eV
F + $e^- \rightarrow \text{F}^-$	-3,401
Cl + $e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	-3,613
Br + $e^- \rightarrow \text{Br}^-$	-3,364
I + $e^- \rightarrow \text{I}^-$	-3,059
H + $e^- \rightarrow \text{H}^-$	-0,754
O + $e^- \rightarrow \text{O}^-$	-1,461
O + 2 $e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	+7,20

Die Ionisierungsenergie für die Abtrennung des ersten Elektrons ist für die Hauptgruppenelemente in den Tabellen 10-1 bis 10-8 angegeben.

Elektronenaffinität heißt die bei der Bildung negativ geladener Ionen aus Atomen freiwerdende oder benötigte Energie entsprechend der folgenden Reaktion:



An einfach negativ geladene Ionen können weitere Elektronen angelagert werden, z. B.:

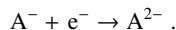


Tabelle 1-1 enthält einige Werte der Elektronenaffinität.

1.4 Das quantenmechanische Atommodell

1.4.1 Die Ψ -Funktion

In der Quantenmechanik wird jedem Zustand eines Atoms eine Funktion Ψ der Ortskoordinaten (x, y, z) seiner sämtlichen Elektronen zugeordnet (vgl. B 25.3). Aus diesen sog. Zustands- oder Wellenfunktionen lassen sich im Prinzip sämtliche Informationen über das System mathematisch errechnen. Die Wellenfunktion Ψ selbst hat keine anschauliche physikalische Bedeutung (Ψ nimmt in der Regel komplexe Werte an). Ihr Betragsquadrat $|\Psi|^2$ jedoch kann als Wahrscheinlichkeitsdichte bzw. Elektronendichte interpretiert werden. Beim Wasserstoffatom, das nur ein Elektron besitzt, gibt

$$|\Psi|^2(x, y, z) \, dx \, dy \, dz$$

die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron im Volumenelement $dx \, dy \, dz$ anzutreffen. Entsprechend ist das Produkt

$$e|\Psi|^2(x, y, z), \quad e \text{ Elementarladung},$$

die Elektronendichte an der Stelle x, y, z .

1.4.2 Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom

Die Wellenfunktionen der stationären Zustände können durch Lösen der Schrödinger-Gleichung (vgl. B 25.3) ermittelt werden. Für das Elektron im Wasserstoffatom nimmt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung die folgende Form an:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0.$$

∇^2 Laplace-Operator, m_e Ruhemasse des Elektrons, h Planck-Konstante, E Gesamtenergie, e Elementarladung, r Radius.

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom ist es – wie auch bei der Behandlung anderer zentralsymmetrischer Probleme – zweckmäßig, eine Transformation der kartesischen Koordinaten (x, y, z) in Kugelkoordinaten (Radius r , Winkel θ und φ) vorzunehmen. Die Schrödinger-Gleichung hat nur für ganz bestimmte Werte der Energie E Lösungen Ψ . Diese Energiewerte heißen Eigenwerte, die zugehörigen Lösungen werden Eigenfunktionen oder Eigenzustände genannt.

Gehört zu jedem Energieeigenwert nur eine einzige Eigenfunktion, so bezeichnet man diesen Eigenwert als nicht entartet. Gehören dagegen mehrere Eigenfunktionen zum gleichen Energiewert, so spricht man von Entartung.

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom haben die allgemeine Form

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

$R_{n,l}(r)$ ist der Radialteil und $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ der Winkelteil der Wellenfunktion. Die Radialfunktion enthält nur die Parameter n und l , die Winkelfunktion nur l und m . Diese und ähnliche Funktionen, die die Zustände eines Elektrons in einem Atom beschreiben, werden häufig als Atomorbitale oder kurz Orbitale bezeichnet. Die Parameter n, l, m sind **Quantenzahlen**. Sie werden folgendermaßen benannt (vgl. Tabelle 1-2):

Haupt-Quantenzahl n

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Tabelle 1-2. Besetzungsmöglichkeiten der Elektronenzustände für die ersten vier Haupt-Quantenzahlen n ; l Bahndrehimpuls-Quantenzahl, s Spin-Quantenzahl, Z_e maximale Zahl von Elektronen gleicher Haupt-Quantenzahl

n	Schale	l	Symbol	magnetische Quantenzahl	s	Z_e
1	K	0	1s	0	$\pm 1/2$	2
2	L	0	2s	0	$\pm 1/2$	8
		1	2p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	
3	M	0	3s	0	$\pm 1/2$	18
		1	3p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	
4	N	0	4s	0	$\pm 1/2$	32
		1	4p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm 1/2$	

Bahndrehimpuls-Quantenzahl (Neben-Quantenzahl) l

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Magnetische Quantenzahl m

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

Aus historischen Gründen bezeichnet man Zustände mit $l = 0, 1, 2$ und 3 als s-, p-, d- bzw. f-Zustände.

Zustände gleicher Haupt-Quantenzahl bilden eine so genannte Schale. Hierbei gelten folgende Bezeichnungen: Zustände mit $n = 1, 2, 3, 4$ oder 5 heißen K-, L-, M-, N- bzw. O-Schale. Beim Wasserstoffatom hängen die Eigenwerte der Energie nur von der Haupt-Quantenzahl n ab, d. h., innerhalb einer Schale sind alle Zustände entartet. Der Zustand niedrigster Energie (beim Wasserstoffatom bei $n = 1$) wird als Grundzustand bezeichnet.

Spin-Quantenzahl s : Elektronen haben drei fundamentale Eigenschaften: Masse, Ladung und Spin (Eigendrehimpuls). Der Spin kann durch die Spin-Quantenzahl s charakterisiert werden. Bei Elektronen kann s die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen.

1.4.3 Darstellung der Wasserstoff-Orbitale

Die Darstellung der Wellenfunktion erfordert mit den drei unabhängigen Variablen x, y, z bzw. r, θ, φ (vgl. 1.4.2) ein vierdimensionales Koordinatensystem.

Zweidimensionale Teildarstellungen sind:

- Quasi-dreidimensionale Wiedergabe der Winkelfunktion $Y_{l,m}$. Die in Bild 1-2 dargestellten Flächen entstehen, indem man in jeder Raumrichtung den Betrag abträgt, den die jeweilige Winkelfunktion für diese Richtung liefert.

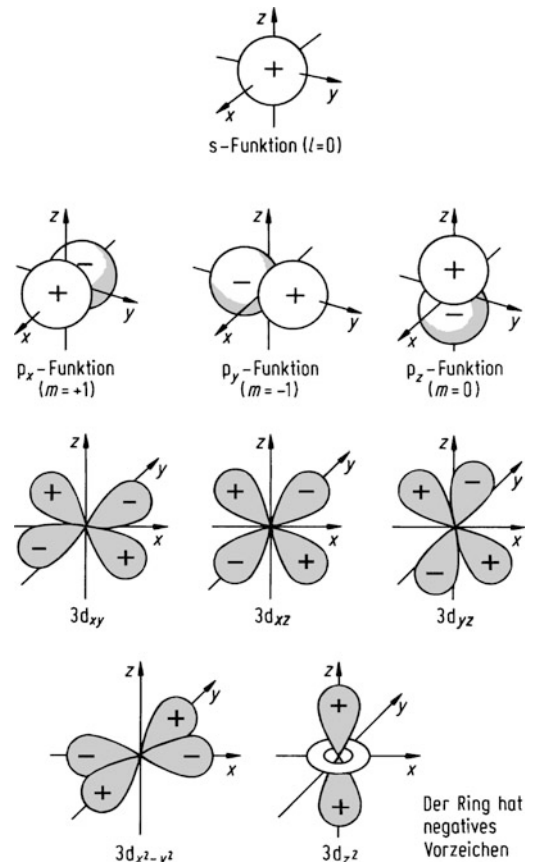


Bild 1-2. Graphische Darstellung der Winkelfunktion von Orbitalen des Wasserstoffatoms

- Darstellung des Radialteils der Wellenfunktion $R_{n,l}$ bzw. der Radialverteilung $4\pi r^2 R_{n,l}^2$ als Funktion des Radius r .

1.4.4 Mehrelektronensysteme

Infolge der Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist die Schrödinger-Gleichung für Atome mit mehreren Elektronen nicht mehr exakt lösbar. Ein verbreitetes Näherungsverfahren besteht darin, die Wechselwirkung eines jeden Elektrons mit den anderen durch ein effektives Potential zu ersetzen, das dem elektrostatischen Potential der Anziehung durch den Atomkern überlagert wird. Auf diese Weise gelingt es, ein Mehrelektronensystem näherungsweise in lauter Eielektronensysteme zu entkoppeln, deren Schrödinger-Gleichungen dann separat gelöst werden können. Die resultierenden Orbitale ähneln weitgehend denen des Wasserstoffatoms. Sie haben dieselben Winkelanteile, jedoch andere Radialanteile als die entsprechenden Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms. Wie beim Wasserstoffatom wird der Zustand eines Elektrons vollständig durch die Angabe der Werte der vier Quantenzahlen n , l , m und s beschrieben. Die Energieeigenwerte hängen nun jedoch von n und l ab, d. h., gegenüber dem Wasserstoffatom ist die l -Entartung aufgehoben.

Energien und Wellenfunktionen eines Atoms mit mehreren Elektronen werden nun aus denen der einzelnen Elektronen aufgebaut: die Energien als Summe, die Wellenfunktionen als Produkte der entsprechenden Eielektronenbeiträge.

1.5 Besetzung der Energieniveaus

Für ein Atom mit mehreren Elektronen erhält man den Grundzustand (in der oben beschriebenen Näherung) durch Besetzung der einzelnen Orbitale nach folgenden drei Regeln (häufig spricht man in diesem Zusammenhang auch von der Besetzung der Energieniveaus):

Energieregel: Die Besetzung der Niveaus mit Elektronen geschieht in der Reihenfolge zunehmender Energie. Für diese Reihenfolge gilt in der Regel folgendes Schema:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d \dots$$

Pauli-Prinzip: In einem Atom können niemals zwei oder mehr Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Hund'sche Regel: Atomorbitale, deren Energieeigenwerte entartet sind, werden zunächst mit Elektronen parallelen Spins besetzt.

Die Zahl der Elektronen, die die gleiche Haupt-Quantenzahl haben können, beträgt $2n^2$. Diese Verhältnisse sind in Tabelle 1-2 dargestellt.

1.6 Darstellung der Elektronenkonfiguration

Die Zusammensetzung eines Atomzustandes aus Zuständen seiner einzelnen Elektronen wird auch als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration kann entweder symbolisch formelartig oder graphisch in der sog. *Pauling-Symbolik* angegeben werden. Die formelartige Darstellung verläuft nach folgendem Schema: Der Haupt-Quantenzahl folgt die Angabe der Neben-Quantenzahl in der historischen Bezeichnungsart. Als Exponent der Neben-Quantenzahl erscheint die Zahl der Elektronen, die das betrachtete Energieniveau besetzen.

Bei der Pauling-Symbolik wird jeder durch die Quantenzahlen n , l und m charakterisierte Zustand durch einen waagerechten Strich (oder durch ein Kästchen) markiert. Die Wiedergabe des Spinzustandes erfolgt mit einem Pfeil.

Die Elektronenkonfiguration der Elemente ist in den Tabellen 10-1 bis 10-8 enthalten.

Beispiel: Elektronenkonfiguration des Phosphoratoms im Grundzustand (Ordnungszahl 15).

$$\begin{array}{ll} (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^3 & \uparrow \uparrow \uparrow 3p \\ \text{meist kürzer:} & 3s \uparrow\downarrow \\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 & \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow 2p \\ \text{oder:} & 2s \uparrow\downarrow \\ [\text{Ne}] 3s^2 3p^3 & 1s \uparrow\downarrow \end{array}$$

symbolische Darstellung, Pauling-Symbolik

1.7 Aufbau des Atomkerns

Der Atomkern besteht aus *Nukleonen* (Einzelheiten vgl. B 17). Darunter versteht man positiv geladene *Protonen* und elektrisch neutrale *Neutronen*. Die Massen von Protonen und Neutronen sind

annähernd gleich groß ($m_p = 1,672622 \cdot 10^{-27}$ kg, $m_n = 1,674927 \cdot 10^{-27}$ kg). Bei einem elektrisch neutralen Atom ist die Zahl der Protonen oder die Kernladungszahl gleich der Zahl der Elektronen in der Atomhülle und gleich der Ordnungszahl im Periodensystem (vgl. 2). Durch diese Zahl werden die chemischen Elemente definiert:

Chemische Elemente bestehen aus Atomen gleicher Kernladungszahl.

Als *Massenzahl* wird die Anzahl der in einem Atomkern enthaltenen Protonen und Neutronen bezeichnet. Kernarten, die durch eine bestimmte Zahl von Protonen und Neutronen charakterisiert sind, werden allgemein *Nuklide* genannt. *Isotope* sind Nuklide, die die gleiche Zahl von Protonen, aber eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen enthalten. Nuklide gleicher Massenzahl heißen *Isobare*.

Chemische Elemente können als *Reinelemente* oder als *Mischelemente* vorliegen. Reinelemente sind dadurch gekennzeichnet, dass alle Atome die gleiche Zahl von Neutronen und damit auch die gleiche Massenzahl aufweisen. Bei Mischelementen kommen Nuklide mit unterschiedlicher Anzahl von Neutronen vor. Es ist üblich, die Ordnungszahl unten und die Massenzahl oben vor das Elementsymbol zu setzen.

Beispiele: Fluor ist ein Reinelement. Es existiert in der Natur ausschließlich in Form des Nuklides ${}^{19}_9\text{F}$. Kohlenstoff ist ein Mischelement. Die natürlich vorkommenden Isotope sind ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ und ${}^{14}_6\text{C}$ (Häufigkeiten: 98,89%, 1,11%, Spuren). ${}^{14}_6\text{C}$ ist radioaktiv (Halbwertszeit $T_{1/2} = 5730$ a, vgl. 7.4.1) und zerfällt als β -Strahler in ${}^{14}_7\text{N}$.

2 Das Periodensystem der Elemente

Das Periodensystem wurde erstmals 1869 von L. Meyer und D. Mendelejew als Ordnungssystem der Elemente aufgestellt. In diesem System wurden die chemischen Elemente nach steigenden Werten der molaren Masse der Atome (vgl. 4.5) angeordnet. Das geschah schon damals in der Art, dass chemisch ähnliche Elemente, wie z. B. die Alkalimetalle (vgl. 10.2) oder die Halogene (vgl. 10.8), untereinander standen und eine Gruppe bildeten. In einigen Fällen war es aufgrund der Eigenschaften der Elemente oder ihrer

Verbindungen erforderlich, dieses Ordnungsprinzip durch Umstellungen zu durchbrechen, da sich sonst chemisch nicht verwandte Elemente in einer Gruppe befunden hätten. So steht z. B. das Element Tellur vor dem Iod, obwohl die molare Masse des Iods ($126,9$ g/mol) kleiner ist als die des Tellurs ($127,6$ g/mol).

2.1 Aufbau des Periodensystems

Die verbreitetste Form des Periodensystems (vgl. Tabelle 2-1) besteht aus 7 Perioden mit 18 Gruppen bzw. 8 Haupt- und 8 Nebengruppen sowie den Lanthanoiden und Actinoiden. Als Perioden werden die horizontalen, als Gruppen die vertikalen Reihen bezeichnet. Die Reihenfolge der Elemente wird durch ihre Ordnungszahl (Kernladungszahl, vgl. 1.7) bestimmt. Die Besetzung der einzelnen Energieniveaus geschieht mit wachsender Ordnungszahl nach den in 1.5 angegebenen Regeln. Die Periodennummer gibt die Haupt-Quantenzahl des höchsten im Grundzustand mit Elektronen besetzten Energieniveaus an. Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems stehen Elemente, die ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Die freien Atome dieser Elemente haben in der Regel die gleiche Elektronenkonfiguration in der äußersten Schale.

Nach ihrer Elektronenkonfiguration werden die Elemente folgendermaßen eingeteilt:

- *Hauptgruppenelemente* (s- und p-Elemente) Bei diesen Elementen werden die s- und p-Niveaus der äußersten Schale mit Elektronen besetzt. Unter den Hauptgruppenelementen befinden sich sowohl Metalle als auch Nichtmetalle. Die Eigenschaften dieser Elemente und ihrer Verbindungen sind in den Abschnitten 10.1 bis 10.9 behandelt. Nach der traditionellen Nummerierung der Gruppen haben die Hauptgruppen den Kennbuchstaben a.
- *Nebengruppenelemente* (d-Elemente) Bei den Elementen dieser Gruppen werden die d-Niveaus der zweitäußersten Schale mit Elektronen aufgefüllt. Die Nebengruppenelemente sind ausnahmslos Metalle, siehe Abschnitt 10.10 bis 10.17. Nach der traditionellen Nummerierung haben die Nebengruppen den Kennbuchstaben b.
- *Lanthanoide* und *Actinoide* (f-Elemente) sind in 10.18 und 10.19 besprochen. Bei diesen Elementgruppen werden die 4f- (bei den Lanthano-

noiden) bzw. die 5f-Niveaus (bei den Actinoiden) aufgefüllt. Sämtliche Elemente der beiden Elementgruppen sind Metalle.

2.2 Periodizität einiger Eigenschaften

Alle vom Zustand der äußeren Elektronenhülle abhängigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente ändern sich periodisch mit der Ordnungszahl. Für die Hauptgruppenelemente gelten z. B. folgende Periodizitäten (vgl. Tabelle 2-1):

- *Atomradien.* Innerhalb jeder Gruppe nehmen die Atomradien von oben nach unten zu (vgl. Tabellen 10-1 bis 10-16). Innerhalb einer Periode nehmen sie mit steigender Ordnungszahl ab.

Beispiel: Atomradien der Elemente der 2. Periode: ${}_3\text{Li}$: 152 pm, ${}_4\text{Be}$: 112 pm, ${}_5\text{B}$: 79 pm, ${}_6\text{C}$: 77 pm, ${}_7\text{N}$: 55 pm, ${}_8\text{O}$: 60 pm, ${}_9\text{F}$: 71 pm.

- *Ionisierungsenergie.* Innerhalb jeder Gruppe nimmt die Ionisierungsenergie (vgl. 1.3) von oben nach unten ab, innerhalb einer Periode von links nach rechts zu. Die Alkalimetalle weisen besonders kleine, die Edelgase besonders große Werte der Ionisierungsenergie auf (vgl. Tabellen 10-1 bis 10-18).
- *Metallischer und nichtmetallischer Charakter. Reaktivität.* Der metallische Charakter nimmt von oben nach unten und von rechts nach links zu, der nichtmetallische Charakter entsprechend in umgekehrter Richtung. In der I. und II. Hauptgruppe (Alkalimetalle und Erdalkalimetalle) sind nur Metalle, in der VII. und VIII. Hauptgruppe (Halogene und Edelgase) nur Nichtmetalle enthalten. In der III. bis VI. Hauptgruppe finden sich sowohl Metalle als auch Nichtmetalle.

Die Reaktivität der Metalle wie der Nichtmetalle wächst entsprechend ihrem metallischen bzw. nichtmetallischen Charakter. Die reaktionsfähigsten Metalle sind die Alkalimetalle (vgl. 10.2), die reaktionsfähigsten Nichtmetalle die Halogene (vgl. 10.8). Die Elemente der VIII. Hauptgruppe, die Edelgase, sind außerordentlich reaktionsträge.

3 Chemische Bindung

Freie, isolierte Atome werden auf der Erde nur selten angetroffen (Ausnahmen sind z. B. die Edelgase).

Meist treten die Atome vielmehr in mehr oder weniger fest zusammenhaltenden Atomverbänden auf. Dies können unterschiedlich große Moleküle, Flüssigkeiten oder Festkörper sein (Beispiele: molekularer Wasserstoff H_2 , Methan CH_4 ; flüssige Edelgase, flüssiges Wasser H_2O , flüssiges Quecksilber Hg ; Diamant C , festes Natriumchlorid NaCl , metallisches Wolfram W).

Die mit der Ausbildung von Atomverbänden zusammenhängenden Fragen behandelt die Theorie der chemischen Bindung. Folgende vier Grenztypen der chemischen Bindung werden unterschieden:

- *Atombindung (kovalente Bindung),*
- *Ionenbindung,*
- *metallische Bindung,*
- *van-der-Waals'sche Bindung mit Wasserstoffbrückenbindung.*

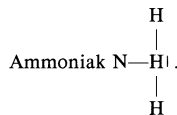
Häufig müssen zur Beschreibung des Bindungszustandes von Stoffen die Eigenschaften von zwei Grenztypen – meist mit unterschiedlicher Gewichtung – herangezogen werden.

3.1 Atombindung (kovalente Bindung)

3.1.1 Modell nach Lewis

Nach den Vorstellungen von G. N. Lewis, die vor der Formulierung der Quantenmechanik entwickelt wurden, soll eine kovalente Bindung durch ein zwei Atomen gemeinsam angehörendes, bindendes Elektronenpaar bewirkt werden. Die Bildung des gemeinsamen Elektronenpaares führt beim Wasserstoff zur Vervollständigung eines Elektronenduetts und bei den übrigen Bindungspartnern zur Ausbildung eines Elektronenoktetts. Die Vereinigung einzelner spinantiparalleler Elektronen zu einem bindenden Elektronenpaar führt stets zur Spinabsättigung. Die bindenden Elektronenpaare werden als Bindestriche zwischen die Atome eines Moleküls gesetzt. Die anderen Valenzelektronen (Elektronen der äußersten Schale) können so genannte einsame Elektronenpaare bilden, die als Striche um das jeweilige Atom angeordnet werden.

Beispiele: Chlorwasserstoff $\text{H}-\overline{\text{Cl}}|$,



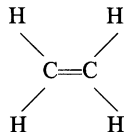
In einigen Fällen können auch zwei oder drei bindende Elektronenpaare vorhanden sein.

Beispiele:

Stickstoff



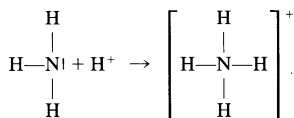
Ethylen



(vgl. 11.3.1)

Wenn ein Partner beide Elektronen des bindenden Elektronenpaares zur Verfügung stellt, spricht man von *koordinativer Bindung*.

Beispiel: Bildung des Ammoniumions aus Ammoniak durch Anlagerung eines Wasserstoffions:



Die Zahl der kovalenten Bindungen, die von einem Atom ausgehen, wird als dessen *Bindigkeit* bezeichnet.

3.1.2 Molekülorbitale

Die Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung (vgl. 1.4.2). Diese ist nur für das einfachste Molekül, das H_2^+ -Molekülion, exakt lösbar. Für die Behandlung von Molekülen mit mehreren Elektronen müssen daher – ähnlich wie bei der Beschreibung von Atomen mit mehreren Elektronen (vgl. 1.4.4) – geeignete Näherungsverfahren angewendet werden. Das am weitesten verbreitete Näherungsverfahren ist die *Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie)*.

In der MO-Theorie beschreibt man die Elektronenzustände eines Moleküls durch Molekülorbitale. Im Gegensatz zu den Atomen haben Moleküle Mehrzentrenorbitale. Molekülorbitale werden – ähnlich wie die Atomorbitale – durch Quantenzahlen charakterisiert. Die Besetzung der einzelnen Orbitale im Grundzustand erhält man unter Berücksichtigung der Energieregeln, des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regel (siehe 1.5). Die Elektronenkonfiguration von Molekülen kann entweder durch ein Zahlenschema oder durch die in Bild 3-1 und 3-2 dargestellte Symbolik angegeben werden.

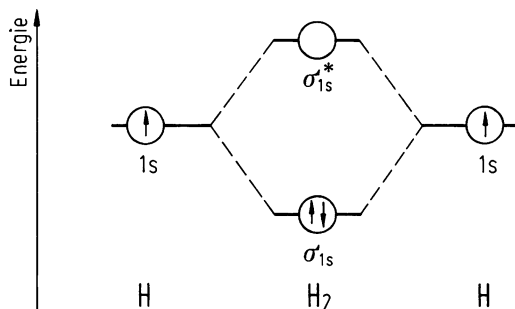


Bild 3-1. MO-Energieniveauschema eines A_2 -Moleküls der 1. Periode, Elektronenbesetzung für H_2

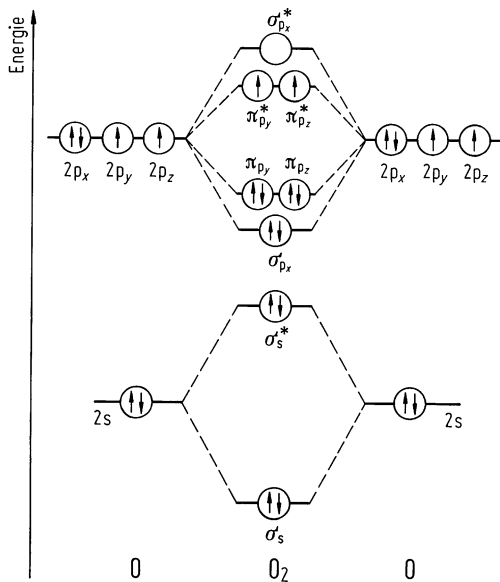


Bild 3-2. MO-Energieniveauschema eines A_2 -Moleküls der 2. Periode, Elektronenbesetzung für O_2

Molekülorbitale können in guter Näherung aus Orbitalen der am Bindungssystem beteiligten Atome durch lineare Kombination aufgebaut werden. Man unterscheidet grob zwischen bindenden und lockernen („antibindenden“) Molekülorbitalen, je nachdem, ob ihre Besetzung im Vergleich zu den Energien der beteiligten Atomorbitale eine Energieabsenkung und damit eine Stabilisierung des Moleküls oder aber eine Energieerhöhung zur Folge hat.

Besonders übersichtlich ist diese Beschreibung bei Molekülen aus zwei gleichen Atomen, wie z. B. beim Wasserstoffmolekül H_2 . Aus den beiden $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome H_a und H_b lassen sich zwei Linearkombinationen herstellen: die symmetrische

$$\sigma_{1s} = (1s)_a + (1s)_b$$

und die antisymmetrische

$$\sigma_{1s}^* = (1s)_a - (1s)_b.$$

Die umgekehrten Vorzeichenkombinationen $(--)$ und $(-+)$ ergeben lediglich äquivalente Darstellungen derselben Orbitale. Das σ -MO ist das bindende, σ^* das lockernde MO; beide Orbitale sind rotationssymmetrisch zur Molekülachse.

Bild 3-1 zeigt das entsprechende Energieniveauschema. Im Grundzustand des H_2 -Moleküls besetzen beide Elektronen den bindenden σ -Zustand.

Die damit verbundene Energieabsenkung gegenüber den Grundzuständen der freien Atome (um die sog. Bindungsenergie) erklärt die Stabilität des Wasserstoffmoleküls.

Beim *molekularen Sauerstoff* O_2 steuert jedes Atom sechs Valenzelektronen bei. Die Valenzschale der Atome besteht aus den $2s$ -Orbitalen und den drei entarteten $2p$ -Orbitalen. Kombiniert werden Atomorbitale derselben Energie; die energetische Lage der resultierenden Molekülorbitale zeigt schematisch Bild 3-2. Aus den kugelsymmetrischen $2s$ -Orbitalen sowie den zylindersymmetrischen $2p_x$ -Orbitalen, deren Achse mit der Molekülachse zusammenfällt, entstehen rotationssymmetrische, bindende und lockernde σ - bzw. σ^* -MOs. Die restlichen $2p$ -Orbitale ergeben je zwei entartete bindende π - und lockernde π^* -Zustände; bei diesen Orbitalen ist die Rotationssymmetrie gebrochen. Nach der Hund'schen Regel werden die beiden π^* -Zustände im Grundzustand des O_2 -Moleküls mit einzelnen Elektronen parallelen Spins besetzt. Molekularer Sauerstoff ist daher paramagnetisch.

Bei *größeren Molekülen*, wie z. B. beim Methan CH_4 (vgl. 11.3.1), erhält man bei der MO-theoretischen Behandlung des Bindungssystems Resultate, die zunächst der chemischen Erfahrung zu widersprechen scheinen. An den im Grundzustand besetzten Molekülorbitalen sind alle fünf Atome beteiligt, d. h., statt vier äquivalenter und lokalisierbarer C-H-Bindungen

scheint die MO-Theorie vier über das ganze Molekül delokalisierte Bindungen zu liefern. Mit sog. Hybridorbitalen (vgl. 3.1.3) lassen sich die Bindungsverhältnisse beim Methan wie auch bei vielen anderen mehratomigen Molekülen in Übereinstimmung mit den klassischen Valenzstrichformeln der Chemie beschreiben.

Es gibt jedoch auch Moleküle mit delokalisierten Bindungen, wie z. B. 1,3-Butadien (vgl. 11.3.1) oder Benzol C_6H_6 (vgl. 11.3.3). Einen Extremfall delocalisierter Bindungen trifft man in Metallen an (vgl. 3.3).

Die Lage der Energieniveaus in Molekülen lässt sich experimentell z. B. mithilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmen. Die gemessenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den nach der MO-Theorie berechneten. Die Übereinstimmung bestätigt, dass die in der MO-Theorie gemachten Näherungen brauchbar sind.

3.1.3 Hybridisierung

Die Begriffe Hybridisierung und Hybridorbitale wurden von L. Pauling eingeführt. Hybridorbitale (q -Orbitale) ergeben sich – im Gegensatz zu den Molekülorbitalen – durch Linearkombination von Orbitalen *eines* Atoms. Sie werden mit Vorteil anstelle der Atom-Eigenfunktionen bei der Beschreibung gerichteter Bindungen verwendet. Folgende Hybridorbitale haben sich dabei besonders bewährt:

Hybrid-orbital	räumliche Anordnung	Beispiele
sp	linear	Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (vgl. 11.3.1)
sp^2	eben trigonal	Ethylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (vgl. 11.3.1)
sp^3	tetraedrisch	Methan CH_4 , Ammoniak NH_3 , Wasser H_2O , Diamant C

Beispiele:

Methan CH_4 : Das Kohlenstoffatom hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und in einem angeregten Zustand $1s^2 2s^2 2p^3$. Die für diese Anregung notwendige Energie heißt Promotionsenergie. Ein weiterer Energiebetrag ist zur Bildung der vier sp^3 -Hybridorbitale notwendig. Die Elektronen befinden sich jetzt im sog. Valenzzustand. Dieser Zustand ist spektroskopisch nicht beobachtbar. Das

Das Ingenieurwissen: Chemie

Plewinsky, B.; Hennecke, M.; Oppermann, W.

2014, IX, 114 S. 30 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-41123-6