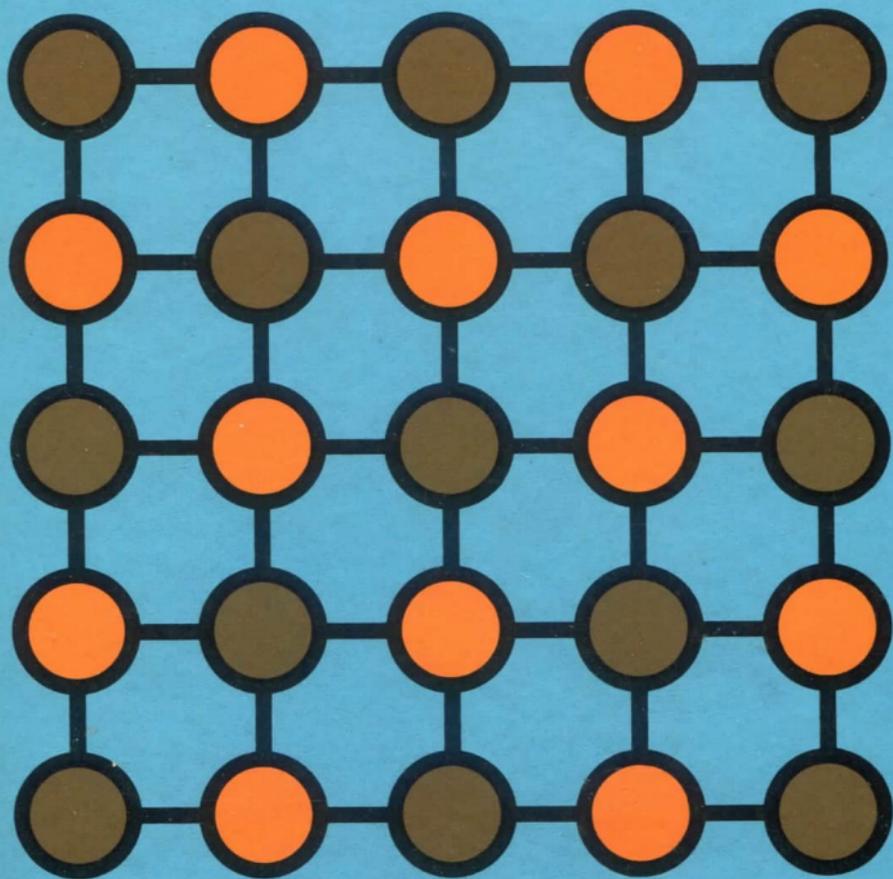


Schelinski **Chemische
Bindung
und
Struktur
der Stoffe**



Volk und Wissen
Volkseigener Verlag Berlin
1975

G. I. Schelinski

Chemische Bindung und Struktur der Stoffe

**Fachliche und methodische Hinweise
für Lehrer**

Георгий Иванович Шелинский

**Химическая связь и изучение её
в средней школе
Пособие для учителей**

**Издательство „Просвещение“
Москва 1969**

**Übersetzung: Dr. Horst Fiedrich
Redaktion: Werner Trebing, Edward Gutmacher**

© Volk und Wissen Volkseigener Verlag, 1975

1. Auflage

Lizenz-Nr. 203 · 1000/73(E)

LSV 1214

Zeichnungen: Fritz Hampel

Einband und typografische Gestaltung: Atelier vvv, Wolfgang Lorenz

Printed in the German Democratic Republic

Satz: Druckerei „Thomas Müntzer“, Bad Langensalza

Druck und Binden: Grafischer Großbetrieb „Völkerfreundschaft“, Dresden

Schrift: 10/10 Gill Monotype

Redaktionsschluß: 25. 9. 1973

Bestell-Nr.: 7067501

EVP: 7,10

Inhalt

Vorwort des Autors	7
Einführung	9



Grundlagen moderner Vorstellungen über die chemische Bindung	11
1. Der Korpuskel-Welle-Dualismus des Elektrons	12
2. Der Zustand des Elektrons im Atom. Quantenzahlen	14
3. Elektronenkonfiguration der Atome	17
4. Formen der Atomorbitale	23
5. Atombindung	23
6. Valenzmöglichkeiten der Atome	27
7. Die Gerichtetheit der kovalenten Bindung. Hybridisierung	33
8. Valenz-Bindungs-Methode (VB-Methode)	38
9. Molekülorbital-Methode (MO-Methode)	42
10. Ionenbeziehung	46
11. Wasserstoffbrückenbindung	53



Behandlung der Grundlagen der Theorie der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe	57
1. Behandlung der Elektronenkonfiguration der Atome	58
2. Behandlung der unpolaren Atombindung	63
3. Behandlung der polaren Atombindung	66
4. Behandlung der koordinativen Bindung	70
5. Behandlung der Gerichtetheit chemischer Bindungen	71
6. Behandlung der Ionenbeziehung	75
7. Behandlung der Metallbindung	77
8. Verallgemeinerung der Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der Stoffe	78

9. Behandlung von Kristallgittertypen	83
10. Verallgemeinerung der Kenntnisse über die chemische Bindung und die Struktur der Stoffe	89
11. Behandlung der Wertigkeit auf der Grundlage der Elektronenkonfiguration der Atome	93

3

Behandlung der Abhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolyten von der chemischen Bindung und der Struktur	99
--	----

- | | |
|---|-----|
| 1. Behandlung der Vorgänge beim Lösen von Elektrolyten | 100 |
| 2. Behandlung von Austausch- und Verdrängungsreaktionen in Elektrolytlösungen | 110 |

4

Behandlung der Abhängigkeit der Eigenschaften einiger Hauptgruppenelemente und deren Verbindungen von der chemischen Bindung und der Struktur	123
---	-----

- | | |
|---|-----|
| 1. Behandlung der Eigenschaften der Halogene | 124 |
| 2. Behandlung der Nichtmetalle der VI. Hauptgruppe | 134 |
| Struktur und Eigenschaften des Sauerstoffs | 134 |
| Eigenschaften des Wassers | 140 |
| Eigenschaften des Schwefels und seiner Verbindungen | 145 |
| Struktur und Eigenschaften des Schwefels | 146 |
| Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs | 151 |
| Sauerstoffverbindungen des Schwefels | 153 |
| 3. Behandlung der Nichtmetalle der V. Hauptgruppe | 157 |
| Eigenschaften von Stickstoff und Phosphor | 157 |
| Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors | 166 |
| Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors | 171 |
| 4. Behandlung der Elemente der IV. Hauptgruppe (Kohlenstoff und Silizium) | 175 |

Anhang	185
Register	187

Vorwort des Autors

In diesem Buch wird der Versuch unternommen, die Methodik der Behandlung fundamentaler Fragen der modernen Chemie — die Theorie der chemischen Bindung und die Struktur der Stoffe — in einem bestimmten System zu betrachten und die Bedeutung dieser Fragen für ein tiefes und dauerhaftes Verstehen der Eigenschaften der verschiedenartigen Stoffe und der Gesetzmäßigkeiten ihrer Wechselwirkungen zu zeigen.

Die Anwendung der vorgeschlagenen Methodik soll dem Lehrer bei der Lösung der gestellten Aufgabe in der gegenwärtigen Etappe der sowjetischen Schule helfen, das wissenschaftlich-theoretische Niveau des Unterrichts zu erhöhen. Einige Darlegungen gehen, was ihre Tiefe anbelangt, über den Lehrplan der Mittelschule hinaus. Durch eine derartige weitergehende Interpretation erhält der Lehrer jedoch die Möglichkeit, dem Unterricht ein strenges System von Gesetzmäßigkeiten der Struktur der Stoffe zugrunde zu legen, die die Ähnlichkeiten und Unterschiede ihrer Eigenschaften bedingen. Der Autor dankt dem Kandidaten der chemischen Wissenschaften, Dozent *W. A. Rabinowitsch*, für die wertvollen Ratschläge und Hinweise, die der Verbesserung der vorliegenden Arbeit dienen, sowie auch den Rezensenten, deren kritische Anmerkungen berücksichtigt worden sind.

Einführung

Mit dem vorliegenden Buch wird dem Chemielehrer in der Deutschen Demokratischen Republik ein Beitrag der sowjetischen Chemiemethodik für die Behandlung des Atombaus der Elemente, der chemischen Bindung zwischen Atomen und Ionen und der Struktur der Stoffe zugänglich gemacht. Gesichertes Wissen und Können über den Atombau, die chemische Bindung und die Struktur der Stoffe bilden sowohl im Chemieunterricht der Sowjetunion als auch der Deutschen Demokratischen Republik die Voraussetzung zum Verständnis der chemischen Eigenschaften von Stoffen sowie die Grundlage für ein tiefes Eindringen in das Wesen der chemischen Reaktion. Der Chemielehrer kann deshalb aus den dargestellten fachwissenschaftlichen und didaktisch-methodischen Problemen sowjetische Erfahrungen nutzen und vielfältige Anregungen für die schöpferische Arbeit im Prozeß der Verwirklichung der Lehrpläne erhalten. Das Buch stellt somit ein wertvolles Hilfsmittel bei der inhaltlichen Ausgestaltung der allgemeinbildenden polytechnischen Oberschule dar.

Das Buch enthält keine Vorschläge zur Gestaltung einzelner Unterrichtsstunden; im Mittelpunkt stehen vielmehr themenübergreifende Erläuterungen von Fakten, Begriffen, Gesetzen und Theorien. Zu den Besonderheiten des Buches gehört die Verbindung von methodischen Erläuterungen mit fachlichen Informationen. Ein weiterer Vorzug des Buches ist die energetische Betrachtungsweise von Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhängen. So werden quantitative Angaben über Bildungsenthalpie, Bindungsenergie und Standardpotentiale in vielfältiger Weise genutzt, in der Einzelercheinung das Allgemeine zu betonen. Weiterhin sind im Buch die Zusammenhänge zwischen der chemischen Bindung zwischen Atomen und Ionen, der Struktur der Stoffe und wichtigen Eigenschaften der Stoffe ausführlich dargestellt, wobei die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Stoffe und der Anordnung der betreffenden Elemente im Periodensystem im Vordergrund stehen.

An verschiedenen Stellen des Buches ist eine differenzierte Betrachtung der Eigenschaften der Teilchen und der Eigenschaften der Stoffe enthalten, um die Abhängigkeit der Eigenschaft eines Stoffes von den jeweiligen Bedingungen zu begründen. Manche Aussagen gehen auch über den Rahmen der sowjetischen Lehrpläne hinaus. So sind die Erläuterungen über die Quantenzahlen, über die Molekülorbital-Methode und über die Säure-Base-

Theorie nach Brönsted nicht Gegenstand des Chemieunterrichts an sowjetischen Schulen, sondern als fachliche Informationen für den Chemielehrer zu betrachten.

Bei der Übersetzung des Buches wurde eine Angleichung einzelner Begriffe an die Terminologie in der Deutschen Demokratischen Republik angestrebt. Das betrifft die Vorzeichenregelung für die Angabe der Reaktionsenthalpie, die mit den Festlegungen in den Chemielehrplänen der Deutschen Demokratischen Republik übereinstimmt. Die Schreibweise der Reaktionsenthalpie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde bei der Übersetzung nicht verändert, da die Einheit Joule für die Wärmemenge gesetzliche Einheit ist und sich in der Literatur immer mehr durchsetzt. In der Übersetzung des Buches wird Mol als Einheit der Stoffmenge verwendet. Bei der Erklärung verschiedener Sachverhalte auf der Grundlage des quantenmechanischen Atommodells und der Modelle über die chemische Bindung ist zu beachten, daß mit diesen Modellvorstellungen die objektive Realität nur vereinfacht dargestellt wird. Die entwickelten Modellvorstellungen sind Ausgangspunkt für die weitere Forschung und erfahren im Verlauf des wissenschaftlichen Erkenntnisprozesses eine ständige Vervollkommnung.

Im 1. Kapitel des Buches werden ohne wesentlichen Aufwand an mathematischen und physikalischen Kenntnissen moderne Vorstellungen über den Bau der Atomhülle und die Arten der chemischen Bindung entwickelt. Das Kapitel enthält in gedrängter Form die fachwissenschaftlichen Grundlagen zur methodischen Behandlung des Atombaus, der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe. In den Kapiteln 2, 3 und 4 werden dem Chemielehrer Möglichkeiten einer methodischen Behandlung ausgewählter Probleme im Chemieunterricht unterbreitet. Im Vordergrund stehen dabei Fragen des Atombaus und der chemischen Bindung, darüber hinaus aber auch Erläuterungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Stoffe von der chemischen Bindung und der Struktur. Diese methodischen Empfehlungen sind schöpferisch auf die konkrete Situation im Chemieunterricht anzuwenden und sollen dem Chemielehrer Anregungen für die spezielle Planung des Unterrichts geben. Sie bilden gleichzeitig Ansatzpunkte für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Chemiemethodik in der Deutschen Demokratischen Republik.

Die Redaktion



**Grundlagen moderner Vorstellungen
über die chemische Bindung**

1

Der Korpuskel-Welle-Dualismus des Elektrons

Modernen Anschauungen über den Bau der Atome liegt die Vorstellung zugrunde, daß Objekte im submikroskopischen Bereich, wie Lichtquanten und Elektronen, eine Doppelnatur haben, in sich also die Eigenschaften von Teilchen (Korpuskeln) und Wellen vereinigen.

Die korpuskularen Eigenschaften des Lichts sind zu Beginn des 20. Jahrhunderts von *Max Planck* und *Albert Einstein* festgestellt worden. Nach der von ihnen ausgearbeiteten Quantentheorie existiert Licht in Form kleinster, nicht weiter zerlegbarer Photonen, die eine für das gegebene Licht bestimmte Energiemenge besitzen. Die Energie eines Photons ist nach der Beziehung

$$E = h \cdot \nu$$

von der Frequenz ν abhängig, wobei h das *Plancksche Wirkungsquantum* ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg \cdot s) ist. Photonen haben also sowohl Welleneigenschaften, die sich in Besonderheiten der Lichtausbreitung und damit verbundenen Erscheinungen spezifischer Art äußern (Interferenz, Beugung, nicht genaue Lokalisierbarkeit des Photons im Raum), als auch korpuskulare Eigenschaften, die in der Diskretheit des Photons, in der Unteilbarkeit seiner Wirkung zum Ausdruck kommen.

Im Jahre 1923 vermutete *de Broglie*, daß auch dem Elektron Korpuskel- und Welleneigenschaften zukommen. Einem Elektron, das die Masse m aufweist und sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, entspricht die Wellenlänge λ . Sie wird durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

($p = mv$ — Impuls des Elektrons)

Die Gleichung *de Broglies* ermöglicht es, den Widerspruch zwischen der *Bohrschen* Theorie des Atombaus und der klassischen Elektrodynamik zu beseitigen. Es sei daran erinnert, daß sich nach der Theorie von *Bohr* — auf den Experimentalbefund der Unstetigkeit (Diskretheit) der Atomspektren gegründet — ein Elektron im Atom nur auf einigen stationären („erlaubten“) Bahnen bewegen kann und dabei keine elektromagnetische Energie abstrahlt, daß eine solche Abstrahlung nur beim sprunghaften Übergang eines Elektrons von einer stationären Bahn auf eine andere erfolgt. Nach der klassischen Elektrodynamik jedoch muß ein kreisendes Elektron ständig Energie abstrahlen; dadurch an Energie verlieren und der Radius seiner Bahn ständig kleiner werden.

Die Gleichung *de Broglies* wird verständlich, wenn die bekannte *Einsteinsche* Gleichung berücksichtigt wird:

$$E = mc^2$$

Daraus folgt:

$$h\nu = mc^2 \quad \text{oder} \quad h = p \frac{c}{\nu} \quad (p = mc \text{ — Impuls des Photons})$$

Da die Wellenlänge des Lichts durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

von seiner Ausbreitungsgeschwindigkeit und seiner Frequenz abhängt, kann die Gleichung umgeformt werden:

$$h = p \cdot \lambda \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

Die so erhaltene Beziehung ist identisch mit der Gleichung *de Broglies*. Die Überlegung von *de Broglie* bestand demnach darin, daß die Gleichung für das Photon mit seinen Welleneigenschaften auch für das Elektron als zutreffend angenommen wurde.

Bereits im Jahre 1927 erhielt die Gleichung *de Broglies* eine experimentelle Bestätigung. Es wurde festgestellt, daß Kristalle ein Elektronenbündel ebenso beugen wie Röntgenstrahlen. Das Beugungsbild hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen ab und entspricht genau der *de Broglieschen* Gleichung.

Aus der Tatsache, daß das Elektron nicht nur korpuskulare Eigenschaften (Diskretheit, Unteilbarkeit der Wirkung), sondern auch Welleneigenschaften (nicht genaue Lokalisierbarkeit im Raum, Beugungserscheinungen) hat, folgt eine wellenförmige Ausbreitung des Elektrons. Es wäre jedoch falsch, sich vorzustellen, daß diese Ausbreitung der Wellenbewegung eines auf die Wasseroberfläche geworfenen Steins gleicht. Eine derartige Analogie würde bedeuten, daß die Elektronenwelle (und damit das Elektron selbst), indem es sich dauernd vom Atom entfernt, im Raum „schwimmt“.

Der Zustand des Elektrons im Atom ist mit der stehenden Welle auf einer tönenden Saite vergleichbar (Abb. 1). Bedingung für die Entstehung einer stehenden Welle ist, daß die Saite an beiden Enden befestigt ist. Die Amplitude der Welle muß an beiden Enden der Saite demnach 0 betragen. Daraus folgt, daß sich eine stehende Welle nur bei Wellenlängen bildet, die eine Unterbringung von 1, 2, 3, also einer ganzen Zahl von Halbwellen auf der Saite zulassen. Auf das Elektron im Atom angewendet, bedeutet das: Die

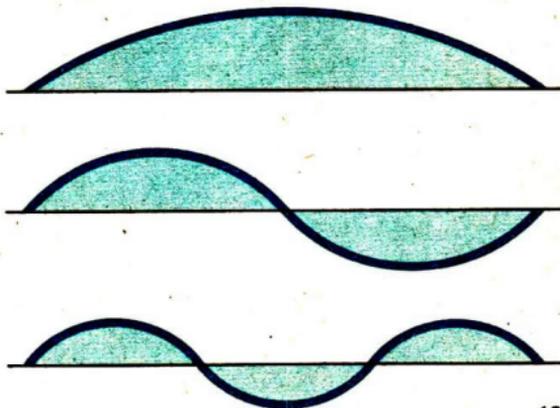


Abb. 1 Stehende Wellen verschiedener Wellenlänge auf einer tönenden Saite

Länge der „Elektronenwelle“ kann nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte, die Stabilität des Elektrons bedingende Werte annehmen. Da jedem Wert der Wellenlänge eine ganz bestimmte Energie des Elektrons entspricht, geht daraus die Diskretheit, die Quantelung der Energiezustände des Elektrons im Atom hervor.

So erweisen sich die Postulate *Bohrs*, die das Auftreten „erlaubter“ Energiezustände und die Sprunghaftigkeit des Übergangs von einem Zustand in den anderen beinhalten, als natürliche Folge der Welleneigenschaften des Elektrons.

2

Der Zustand des Elektrons im Atom. Quantenzahlen

Durch die Welleneigenschaften ist es nicht möglich, das Elektron im Raum genau zu lokalisieren. Diese Unbestimmtheit der geometrischen Position des Elektrons im Atom wird durch die sogenannte Wellenfunktion ψ charakterisiert, deren Quadrat, mit dem Volumen ΔV multipliziert, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in diesem Volumen $\psi^2 \cdot \Delta V$ ausdrückt. Der Inhalt dieser Größe läßt sich wie folgt erklären. Das Produkt $\psi^2 \cdot \Delta V$ für einen bestimmten Teil des Raums soll zum Beispiel 0,9 betragen. Das bedeutet, daß sich das Elektron neun Zehntel der Zeit eben in diesem Raum aufhält und ein Zehntel der Zeit außerhalb davon. Oder anders: Das Elektron ist nicht an einem Punkt lokalisiert, sondern im Raum verteilt, „verschmiert“. Dann drückt $\psi^2 \cdot \Delta V$ den Teil Masse und Ladung des Elektrons aus, der in dem betrachteten Raum konzentriert ist. Diese Auslegung der Wellenfunktion führt zu der Vorstellung vom Elektron als einer „Wolke“ bestimmter Ladung, die den Atomkern umhüllt. Die Dichte der Elektronenwolke, die durch die Größe ψ^2 beschrieben wird, ändert sich gesetzmäßig in Abhängigkeit vom Kernabstand und mit Änderung der Richtung.

Der Energiezustand des Elektrons im Atom kann keine beliebigen Werte haben. Die Energie des Elektrons ist „gequantelt“, sie kann also nur bestimmte, diskrete Werte annehmen. Diskret sind auch andere physikalische Eigenschaften des Elektrons im Atom. Ihre Größen werden durch Zahlen ausgedrückt. Diese erhielten die Bezeichnung Quantenzahlen. Zur vollständigen Beschreibung des Elektronenzustands sind 4 Quantenzahlen erforderlich.

Die 1. Quantenzahl ist die Hauptquantenzahl. Sie wird durch den Buchstaben n gekennzeichnet und kann beliebige ganze positive Werte (1, 2, 3 usw.) annehmen. In der *Bohrschen* Theorie wurde durch die Hauptquantenzahl der Radius der Elektronenbahn bestimmt. Vom Gesichtspunkt der Quantenmechanik aus läßt sich der Elektronenzustand im Atom jedoch nicht als Bewegung eines materiellen Punktes ansehen, so daß der Begriff Elektronenbahn seinen physikalischen Sinn verliert. Wenn jedoch die Dichteverteilung in der Elektronenwolke bekannt ist, läßt sich die mittlere Entfernung des Elektrons vom Kern berechnen. Diese wird vor allem durch den Wert n charakterisiert. Die Hauptquantenzahl bestimmt in erster Annäherung auch

die Energie des Elektrons im Atom, die auch von der Nebenquantenzahl abhängt. Es gilt deshalb: Elektronen, die durch ein und dieselbe Hauptquantenzahl beschrieben werden, gehören zu ein und demselben Energieniveau oder zu ein und derselben Elektronenschale. Für die Energieniveaus 1, 2, 3 sind in der Literatur auch häufig die Bezeichnungen K-Niveau, L-Niveau und M-Niveau üblich.

Die 2. Quantenzahl heißt Neben- oder Orbitalquantenzahl und hat das Symbol l . Sie kann jeweils positive ganzzahlige Werte von 0 bis $n - 1$ haben. Für $n = 1$ ist nur ein l -Wert ($l = 0$) möglich. Zu $n = 2$ gehören zwei l -Werte (0 und 1), zu $n = 3$ drei Werte (0, 1 und 2). Die Nebenquantenzahl bestimmt den Drehimpuls des Elektrons im Atom¹, eine Größe, die mit der Bewegung des Elektrons um den Kern verbunden ist. Die Nebenquantenzahl beschreibt die Form der Elektronenwolke. Jeder Nebenquantenzahl entspricht auch ein bestimmtes Energie-Unterniveau.

Zur Bezeichnung der Energie-Unterniveaus werden im allgemeinen die Buchstaben s , p , d und f verwendet, die den Nebenquantenzahlen 0, 1, 2 und 3 entsprechen. Die betreffenden Elektronen heißen s -, p -, d - und f -Elektronen. So steht der Ausdruck $2s$ für ein Elektron mit den Quantenzahlen $n = 2$ und $l = 0$, der Ausdruck $3d$ für ein Elektron mit den Quantenzahlen $n = 3$ und $l = 2$.

In der 1. Elektronenschale ($n = 1$) können sich nur s -Elektronen befinden ($l = 0$), in der 2. Elektronenschale ($n = 2$) s - und p -Elektronen ($l = 0$ und $l = 1$), in der 3. Elektronenschale ($n = 3$) s -, p - und d -Elektronen, in der 4. Elektronenschale s -, p -, d - und f -Elektronen.

Der Drehimpuls des Elektrons ist ein Vektor, dessen Größe durch die jeweilige Nebenquantenzahl bestimmt wird. Die Richtung dieses Vektors oder die Lage der Elektronenwolke im Raum beschreibt die 3. Quantenzahl, die Magnetquantenzahl m . Sie kann beliebige positive und negative ganzzahlige Werte in den Grenzen von $-l$ bis $+l$ annehmen. Für $l = 0$ ist nur eine Magnetquantenzahl ($m = 0$) möglich. Für $l = 1$ gibt es drei Werte ($-1, 0, +1$), für $l = 2$ fünf Werte ($-2, -1, 0, +1, +2$). Allgemein gehören zu jeder Nebenquantenzahl $2l + 1$ m -Werte.

Die Anzahl der möglichen Magnetquantenzahlen geht aus folgender Überlegung hervor: Die Richtung des Vektors in bezug auf eine gewählte Achse kann durch die Projektionsgröße des Vektors (zum Beispiel der Nebenquantenzahl) auf die Achse bestimmt werden. In der Abbildung 2 sind verschiedene Vektorrichtungen (für $l = 2$) dargestellt. Diese Richtungen können nur derart sein, daß Projektion auf die z -Achse zu ganzen Zahlen führt. Diese entsprechen den Werten der Magnetquantenzahl m .

So ist $m = +2$, wenn die Richtungen des Vektors l und der z -Achse zusammenfallen, und $m = -2$, wenn diese Richtungen entgegengesetzt sind. Steht der Vektor l senkrecht auf der z -Achse, ergibt die Projektion den Wert 0 ($m = 0$). In den anderen Fällen, wenn der Vektor l unter einem Winkel zur z -Achse steht, kann m schließlich die Werte -1 und $+1$ annehmen.

¹ Der Drehimpuls ist das Produkt aus dem Impuls des Teilchens und dem Radius der Kreisbewegung $m\vec{v}\vec{r}$. Es handelt sich um eine Vektorgröße, da \vec{v} und \vec{r} Vektorgrößen sind.

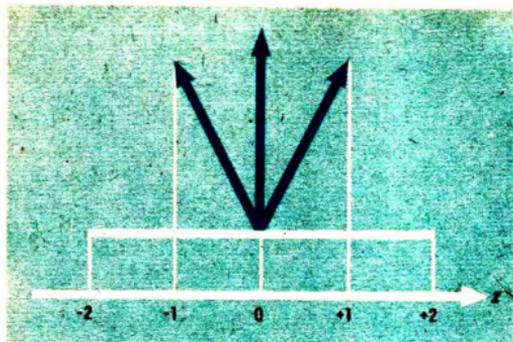


Abb. 2 Anzahl der möglichen Magnetquantenzahlen m für $l = 2$ durch Projektion der entsprechenden Vektoren auf die z -Achse

Elektronen gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl und unterschiedlicher Magnetquantenzahl haben gleiche Energie. Verschiedene Elektronenzustände gleicher Energie werden als energetisch entartet bezeichnet.

Bei Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes, zum Beispiel durch ein anderes Atom bewirkt, hängt die Energie des Elektrons im Atom nicht nur von den Quantenzahlen n und l , sondern auch vom Wert der Magnetquantenzahl ab. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß die Energie für die Wechselwirkung zwischen dem erzeugten Magnetfeld durch das Elektron und dem äußeren Magnetfeld von der Richtung des Vektors l abhängt. In diesem Fall sind die Energiezustände des Elektrons, die durch gleiche n - und l -Werte und unterschiedliche m -Werte charakterisiert werden, nicht gleich. Die Entartung ist hier aufgehoben. Das erklärt, warum in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes an Stelle einer Linie im Spektrum des betreffenden Atoms mehrere Linien erscheinen (Zeemann-Effekt).

Ein Elektronenzustand, der durch bestimmte Werte der Quantenzahlen n , l und m , das heißt, durch eine bestimmte Form und eine bestimmte räumliche Lage der Elektronenwolke charakterisiert ist, erhält die Bezeichnung Orbital.

Die Quantenzahlen n , l und m beschreiben die Bewegung des Elektrons in bezug auf den Kern. Das Elektron hat jedoch auch eine Eigenbewegung, die sich als Drehung um die eigene Achse vorstellen läßt. Danach besitzt das Elektron nicht nur einen Orbitaldrehimpuls, sondern auch einen Eigendrehimpuls. Er wird durch 2 Werte einer 4. Quantenzahl, der Spinquantenzahl s , gekennzeichnet, und zwar durch die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$. Die Vorzeichen sollen den unterschiedlichen Drehsinn des Elektrons ausdrücken.

Nach dem Pauli-Prinzip unterscheiden sich die Elektronen in einem Atom mindestens in einer Quantenzahl voneinander. Daraus folgt unter anderem, daß sich in einem durch n , l und m beschriebenen Zustand nicht mehr als zwei Elektronen befinden können, wobei ihre Spins entgegengesetzte Vorzeichen haben müssen.

3

Elektronenkonfiguration der Atome

Auf der Grundlage des *Pauli-Prinzips* läßt sich die Anzahl der Elektronen in den einzelnen Orbitalen berechnen. Für $l = 0$ (*s*-Elektronen) ist m ebenfalls 0. Die Elektronen können sich bei gegebener Hauptquantenzahl n nur durch die Spinquantenzahl voneinander unterscheiden; das heißt, in diesem Orbital befinden sich maximal zwei *s*-Elektronen (Tab. 1).

Elektronen	Quantenzahlen			
	n	l	m	s
1.	n	0	0	$+\frac{1}{2}$
2.	n	0	0	$-\frac{1}{2}$

Tabelle 1 Mögliche Quantenzahlen von *s*-Elektronen

Aus einer analogen Tabelle für die *p*-Elektronen ($l = 1$) geht hervor, daß sich in *p*-Orbitalen einer Elektronenschale ($n \geq 2$) sechs Elektronen unterbringen lassen (Tab. 2).

Elektronen	Quantenzahlen			
	n	l	m	s
1.	n	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2.	n	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3.	n	1	0	$+\frac{1}{2}$
4.	n	1	0	$-\frac{1}{2}$
5.	n	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6.	n	1	+1	$-\frac{1}{2}$

Tabelle 2 Mögliche Quantenzahlen von *p*-Elektronen

Die maximale Anzahl der *d*-Elektronen ($n \geq 3$) beträgt 10 und die der *f*-Elektronen ($n \geq 4$) 14. Da sich in der 1. Elektronenschale ($n = 1$) nur *s*-

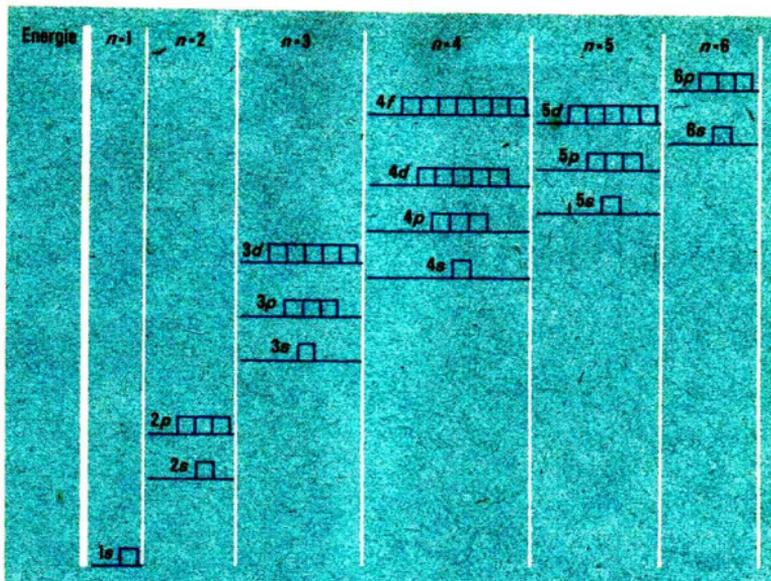


Abb. 3 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Energieniveaus der Elektronen

Elektronen befinden, in der 2. Elektronenschale ($n = 2$) s- und p-Elektronen, ergibt sich als maximale Anzahl für die einzelnen Elektronenschalen 2, 8, 18 Elektronen. Allgemein beträgt die einem n -Wert zugehörige maximale Elektronenanzahl $2n^2$.

Je höher das Energieniveau, desto mehr Energie besitzt das betreffende Elektron (Abb. 3). Die Anzahl der Orbitale jedes Unterniveaus (durch eine entsprechende Anzahl Kästchen dargestellt) stimmt mit der Magnetquantenzahl überein. Zu jedem s-Unterniveau gibt es 1 Orbital, zu jedem p-, d- beziehungsweise f-Unterniveau 3, 5 beziehungsweise 7 Orbitale. In Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip „faßt“ jedes Orbital nur 2 Elektronen mit entgegengesetzt gerichtetem Spin.

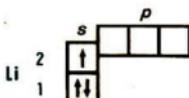
Jedes Elektron im Atom ist bestrebt, in den Zustand geringster Energie überzugehen. Die Besetzung der einzelnen Elektronenschalen erfolgt also nach steigendem Energieinhalt der Elektronen. Davon ausgehend, soll die Auffüllung der Elektronenschalen im Atom mit Elektronen beschrieben werden. Das Wasserstoffatom enthält 1 Elektron. Dem kleinsten Energiewert dieses Elektrons entspricht die K-Schale ($n = 1$), also der 1s-Zustand. Der Elektronenzustand im Wasserstoffatom läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



Beim Heliumatom befinden sich 2 Elektronen auf der K-Schale ($1s^2$) und weisen entgegengesetzten Spin auf.

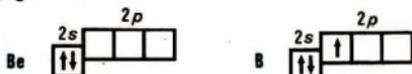


Damit ist die Auffüllung der K-Schale beendet. Mit dem Element Helium ist die 1. Periode des Periodensystems abgeschlossen. Das Lithiumatom enthält 3 Elektronen, zwei davon befinden sich im $1s$ -Zustand. Das 3. Elektron ist im $2s$ -Zustand. Damit beginnt die Auffüllung der 2. Elektronenschale, der L-Schale. Die Elektronenkonfiguration des Lithiumatoms wird durch die Symbole $1s^2 2s$ beschrieben und durch folgendes Schema veranschaulicht:

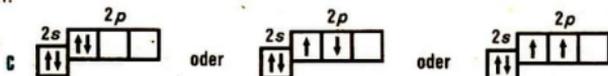


Die leeren Kästchen in diesem Schema besagen, daß es in der aufzufüllenden Schale drei freie Orbitale des Unterniveaus $2p$ gibt.

Durch analoge Schemas lassen sich die Elektronenkonfigurationen des Berylliumatoms ($1s^2 2s^2$) und des Boratoms ($1s^2 2s^2 2p$) darstellen. Aus Gründen der Vereinfachung werden dabei nur unvollständig besetzte Schalen angegeben.



Beim Übergang zum Kohlenstoffatom gibt es verschiedene Möglichkeiten der Elektronenkonfiguration ($1s^2 2s^2 2p^2$). Es können 3 Varianten angenommen werden.



Aus dem 1. Schema geht hervor, daß beide p -Elektronen dieselbe Magnetquantenzahl und entgegengesetzten Spin haben. Nach dem 2. Schema haben die p -Elektronen verschiedene Magnetquantenzahlen und entgegengesetzten Spin. Das 3. Schema ist schließlich das richtige. Die p -Elektronen weisen bei verschiedenen Magnetquantenzahlen gleichgerichteten Spin auf.

Bei der Besetzung der Orbitale finden die Elektronen unterschiedlicher Magnetquantenzahl in verschiedenen Orbitalen Platz, und zwar derart, daß ihr Spin gleichsinnig gerichtet ist. Erst wenn alle Orbitale des betreffenden Unterniveaus mit je einem Elektron besetzt sind, erfolgt der Einbau jeweils des zweiten Elektrons. Diese durch Untersuchung der Atomspektren experimentell bestätigte Regel trägt die Bezeichnung *Hundsche Regel*.

Nach diesen Erläuterungen fällt es nicht schwer, die Elektronenkonfiguration des Stickstoff-, Sauerstoff-, Fluor- und Neonatoms anzugeben. Für die Atome der betreffenden Elemente können folgende Schemas aufgestellt werden (S. 21):

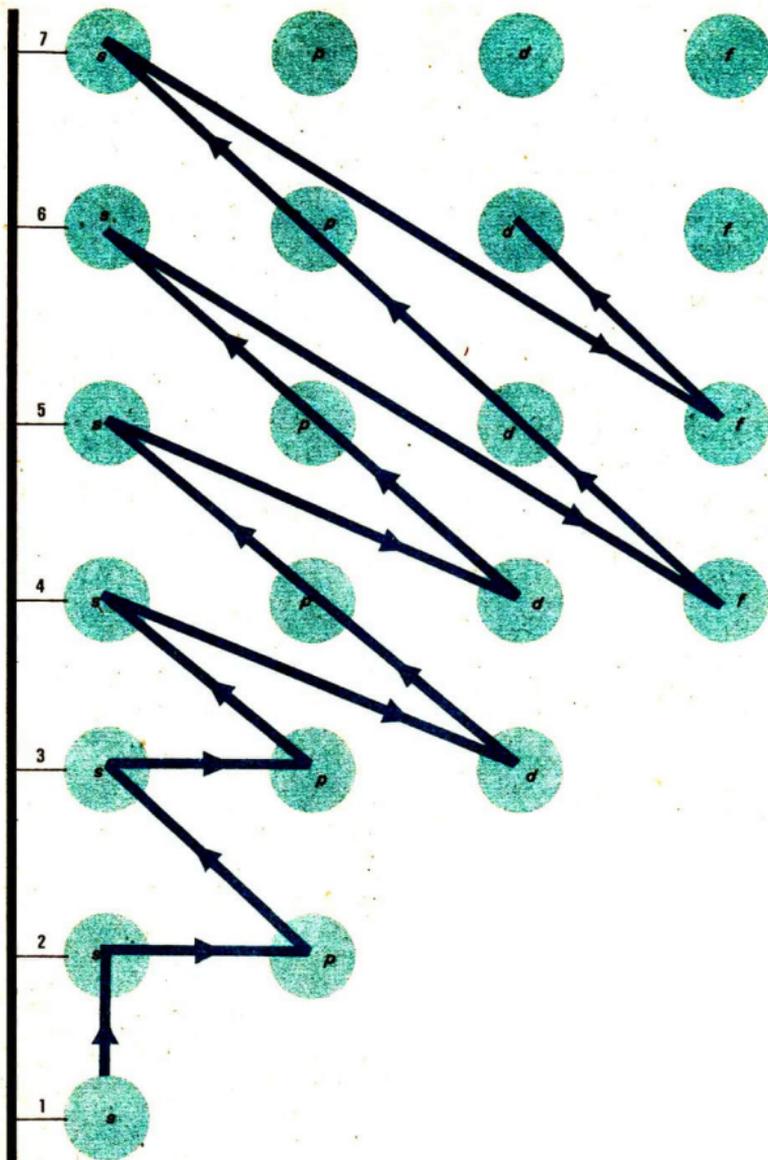
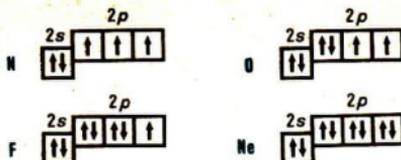


Abb. 4 Schematische Darstellung der Besetzung der einzelnen Orbitale mit Elektronen nach steigendem Energieinhalt der Elektronen



Bei Neon wird die Auffüllung der L-Schale in den Atomen beendet und damit der Aufbau der 2. Periode des Periodensystems abgeschlossen.

Die 3. Periode beginnt mit den Elementen, deren Atome in der Außenschale s-Elektronen enthalten (Natrium und Magnesium). Es handelt sich um 3s-Elektronen. Danach werden in den Atomen der Elemente Aluminium bis Argon p-Orbitale der 3. Schale aufgefüllt. Die 3d-Orbitale dieser Schale bleiben zunächst frei. Das Energieniveau von 3d-Elektronen liegt höher als das Energieniveau von 4s-Elektronen. Deshalb treten in den Atomen der Elemente Kalium und Kalzium 4s-Elektronen auf. Mit diesen Elementen beginnt die 4. Periode des Periodensystems. Erst nach Kalzium werden 3d-Orbitale in den Atomen bei den Elementen Skandium bis Zink mit 10 Elektronen aufgefüllt und dann auch 4p-Orbitale in den Atomen der Elemente Gallium bis Krypton mit 6 Elektronen. Folglich besteht die 4. Periode im Unterschied zur 2. und 3. Periode nicht aus 8, sondern aus 18 Elementen. Beim Übergang von Krypton zu Rubidium wiederholt sich diese Gesetzmäßigkeit. Obwohl 4d-Orbitale nicht besetzt sind, beginnt zunächst die Auffüllung der 5s-Orbitale. Mit den betreffenden Elementen beginnt eine neue, die 5. Periode des Periodensystems. Bei den Abbildungen 3 und 4 ist jedoch zu beachten, daß sich die gegenseitige Lage der Unterniveaus mit der Änderung der Kernladungszahl verschieben kann. So liegt bei Lanthan (Element mit der Kernladungszahl 57) das 5d-Unterniveau tiefer als das 4f-Unterniveau. In Übereinstimmung damit ist das Elektron im Atom beim Übergang von Barium zu Lanthan ein 5d-Elektron.

Mit Vergrößerung der Kernladung in Atomen des Elements Zer (Element mit der Kernladungszahl 58) wechselt die gegenseitige Lage der Unterniveaus 5d und 4f wieder. Im Ergebnis dessen beginnt die Auffüllung von 4f-Orbitalen, in die auch jenes Elektron übergeht, das sich beim Lanthanatom im 5d-Orbital befindet. Die gleiche Veränderung wiederholt sich in den Atomen der Elemente in der 7. Periode in bezug auf die gegenseitige Lage der Unterniveaus 6d und 5f beim Übergang von Aktinium (Element mit der Kernladungszahl 89) zu Thorium (Element mit der Kernladungszahl 90). In Abbildung 4 ist dieses „zeitweilige“ Auftreten von Elektronen in den 5d- und 6d-Orbitalen nicht berücksichtigt worden.

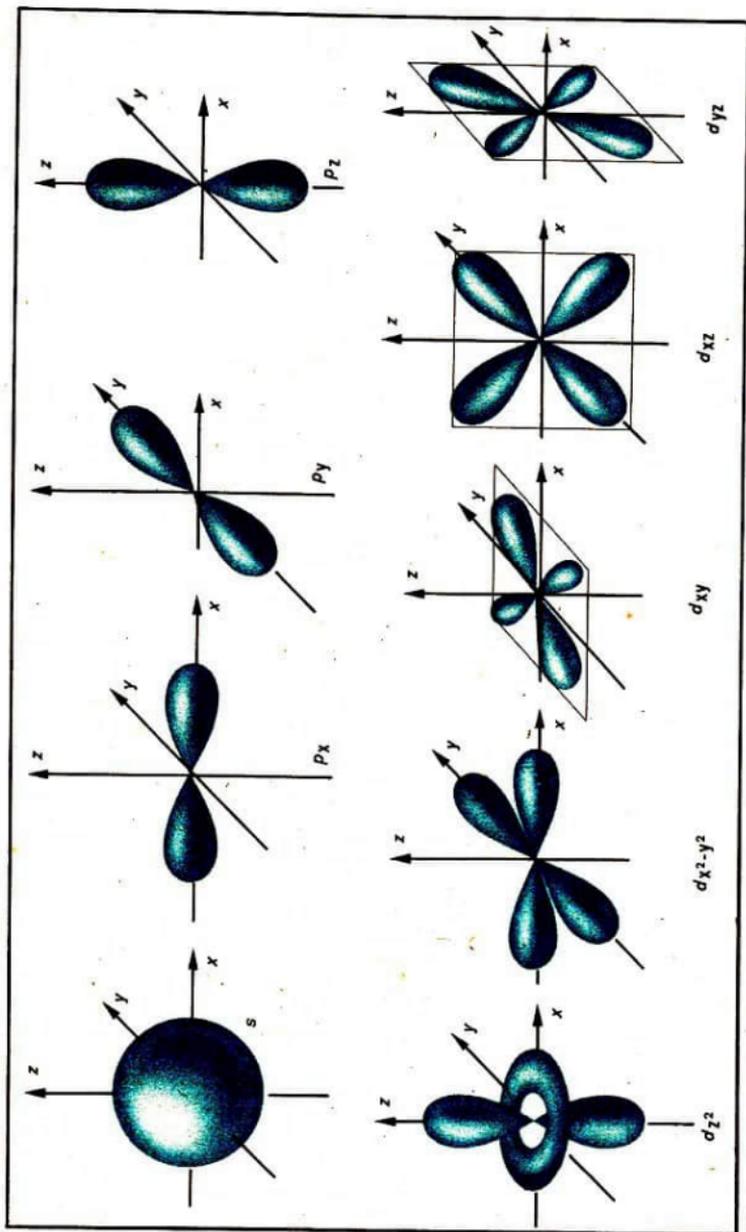


Abb. 5 Unterschiedliche Formen von Elektronenwolken

4

Formen der
Atomorbitale

Nach den gegenwärtigen Modellvorstellungen stellt das Elektron im Atom eine geladene „Wolke“ dar, die sich ohne bestimmte Grenzen um den Kern verteilt. Eine Vorstellung von der Form solcher Wolken entsteht, wenn der Teil des Raums herausgeschnitten wird, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 90 ... 95% beträgt, in dem also der überwiegende Teil der Elektronenwolke eingeschlossen ist. Die Formen der Elektronenwolken von s -, p -, d - und f -Elektronen sind unterschiedlich (Abb. 5). Die einfachste Form, die Kugelform, entspricht den s -Orbitalen. Die Elektronenwolken der drei p -Orbitale—sie entsprechen den Magnetquantenzahlen $-1, 0$ und $+1$ —haben „Hantelform“. Jedes p -Orbital ist längs einer der Raumkoordinatenachsen x, y oder z orientiert. Diese drei p -Zustände werden durch die Symbole p_x, p_y und p_z gekennzeichnet. Sie unterscheiden sich nur durch die Orientierung im Raum. Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind sie energetisch gleich. Für d -Elektronen existieren 5 verschiedene Magnetquantenzahlen.

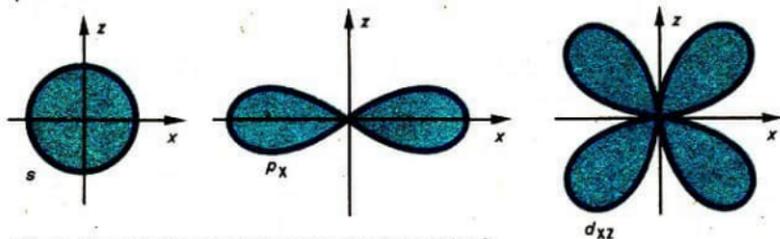


Abb. 6 Vereinfachte Darstellung der einzelnen Orbitale

Es ist zu beachten, daß die ebenen Darstellungen der Orbitale (Abb. 6) Oberflächenbegrenzungen räumlicher Gebilde entsprechen, die modellhaft den überwiegenden Teil der Elektronenwolken erfassen.

5

Atombindung

Die Bildung eines Moleküls durch Vereinigung von Atomen geht nur dann vonstatten, wenn sich die Gesamtenergie des Systems verringert. Beim Zusammenschluß von Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen zum Beispiel werden $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei. Die Energie eines gebildeten Moleküls ist beträchtlich kleiner als die Summe der Energien der beiden Ausgangs-atome. Die Energie wird im Ergebnis einer Überlappung (Durchdringung) der Elektronenwolken infolge Annäherung der betreffenden Atome frei (Abb. 7). Im Raum zwischen den Kernen beider Atome entsteht ein Bereich

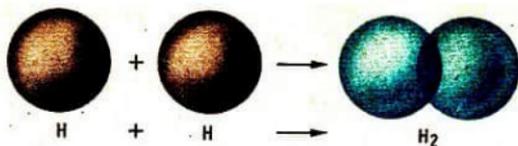
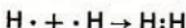


Abb. 7 Durchdringung der Elektronenwolken zweier Wasserstoffatome

erhöhter Dichte an negativer elektrischer Ladung. Die positiv geladenen Atomkerne werden von diesem Überlappungsbereich der Elektronenwolken angezogen, wodurch die Stabilität des Moleküls gewährleistet ist.

Dieser Vorgang der gegenseitigen Durchdringung von Elektronenwolken ist ungeachtet der elektrischen Abstoßungskräfte zwischen zwei gleichnamig geladenen Elektronen möglich. Er ist durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen begründet. Wenn dem Elektron Welleneigenschaften zukommen, so muß sich bei der Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren Elektronen eine gemeinsame „Elektronenwelle“, eine gemeinsame Elektronenwolke bilden. In dieser Welle lassen sich einzelne Ausgangswellen nicht feststellen, eine Unterscheidung der Elektronen ist unmöglich. Also werden bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls vorher verschiedenen Atomkernen zugehörige Elektronen „vergesellschaftet“, indem eine einheitliche Elektronenwolke entsteht.

Dieser Vorgang läßt sich wie folgt darstellen:

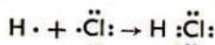


Jedes Elektron befindet sich nicht mehr im Orbital des Ausgangsatoms (Atomorbital), sondern aus beiden Orbitalen entsteht ein gemeinsames Orbital (Molekülorbital). Eine derartige Zweielektronen-Zweizentren-Bindung, also eine durch zwei Elektronen gebildete Bindung, wird Atombindung (kovalente Bindung) genannt. Sie wird im allgemeinen durch Striche gekennzeichnet. Beispiele:



Bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls entsteht die Atombindung zwischen zwei gleichen Atomen, so daß die Elektronenwolke des gemeinsamen Elektronenpaares in bezug auf beide Atomkerne völlig symmetrisch angeordnet ist. Eine solche Atombindung wird als unpolar bezeichnet. Wenn das Molekül jedoch aus verschiedenartigen Atomen entsteht, ist die bindende Elektronenwolke unsymmetrisch verteilt und zu einem der Atome hin verschoben. Eine solche Atombindung ist eine polare Atombindung.

Bei der nachstehenden schematischen Darstellung der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen werden nur Elektronen der Außenschale in den Atomen markiert.



Im Chlorwasserstoffmolekül sind die bindenden Elektronen zum Chloratom hin verschoben, so daß die mittlere Dichte der negativen elektrischen Ladung in der Nähe dieses Atoms größer als in der Nähe des Wasserstoffatoms ist. Dadurch entsteht beim Chloratom ein Überschuß an negativer elek-

trischer Ladung, der als effektive Ladung bezeichnet wird, während beim Wasserstoffatom eine gleichgroße positive effektive Ladung auftritt. Das Chlorwasserstoffmolekül stellt ein polares Molekül, einen elektrischen Dipol, dar. Es ist ein System zweier der Größe nach gleicher, dem Vorzeichen nach entgegengesetzter elektrischer Ladungen, die sich in einer bestimmten Entfernung voneinander befinden.

Die Polarität des Moleküls wird quantitativ durch sein Dipolmoment μ ausgedrückt. Es ergibt sich für zweiatomige Moleküle als das Produkt aus effektiver Ladung e der Atome und dem Abstand l zwischen diesen Ladungen.

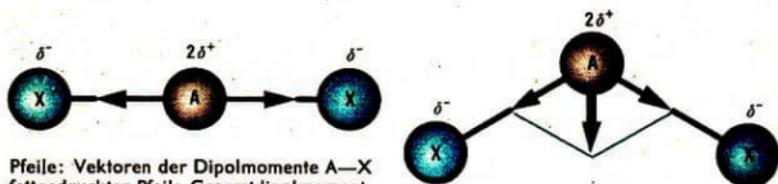
$$\mu = e \cdot l$$

Das Dipolmoment wird in Debye-Einheiten (D) gemessen.

1 D = 10^{-18} elektrische stationäre Einheiten \times cm.

Je größer die effektive Ladung e der beiden Atome im Molekül und je größer der Abstand l , desto größer ist das Dipolmoment und folglich die Polarität des Moleküls. So betragen die Dipolmomente für die Moleküle von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff 1,04 D; 0,79 D und 0,38 D. Das bedeutet eine Verringerung der Polarität der Halogenwasserstoffmoleküle mit Zunahme der Kernladungszahl des Halogens.

Bei der Ermittlung des Dipolmoments eines komplizierteren Moleküls muß die Polarität jeder einzelnen Bindung im Molekül berücksichtigt werden, und zwar nicht nur der Größe, sondern auch der Richtung nach. Jede Bindung



Pfeile: Vektoren der Dipolmomente A—X
fettgedruckter Pfeil: Gesamtdipolmoment

δ^+ und δ^- : partielle Ladung

Abb. 8 Lineare und winklige Anordnung der Atome in Molekülen AX_2

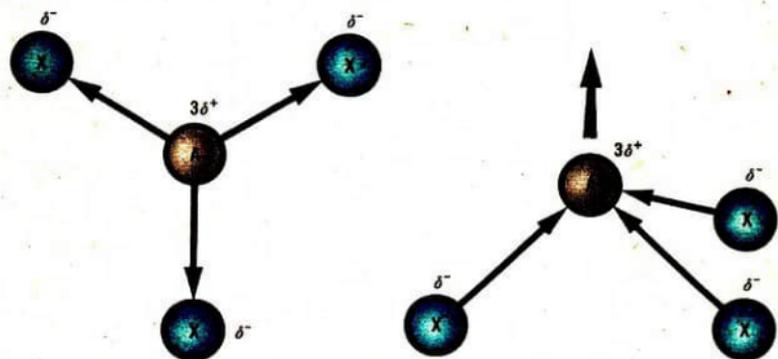


Abb. 9 Ebene und pyramidale Anordnung der Atome in Molekülen AX_3

hat ein eigenes Dipolmoment, das als Vektor zu betrachten ist. Das Gesamtdipolmoment des Moleküls läßt sich dann als Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen Bindungen berechnen.

Ein Molekül der Zusammensetzung AX_2 ist entweder linear oder winkelig gebaut (Abb. 8). Die Vektoren der Dipolmomente beider Bindungen $A-X$ sind der Größe nach gleich und bei linearer Struktur des Moleküls entgegengesetzt gerichtet. In diesem Fall wird das Gesamtdipolmoment des Moleküls 0, das Molekül ist unpolar. Bei gewinkelter Struktur des Moleküls ist die Vektorsumme, das Gesamtdipolmoment des Moleküls, nicht gleich null. Demzufolge ist das Molekül AX_2 bei gewinkelter Bau polar. Tatsächlich beträgt das Dipolmoment des linearen Kohlendioxidmoleküls 0. Das Schwefeldioxidmolekül dagegen hat ein Dipolmoment von 1,61 D, ein Beweis für die gewinkelte Struktur dieses Moleküls.

In gleicher Weise läßt sich aus dem Fehlen oder Vorhandensein eines Dipolmoments für das Molekül AX_3 entscheiden, ob dieses Molekül wie ein ebenes Dreieck mit Winkeln von 120° zwischen den Bindungen $A-X$ oder wie eine dreiseitige Pyramide gebaut ist (Abb. 9). Im ersten Fall muß das Dipolmoment 0, im zweiten Fall dagegen von 0 verschieden sein. So kann aus der Tatsache, daß für das Bortrifluoridmolekül $\mu = 0$ und für das Ammoniak-

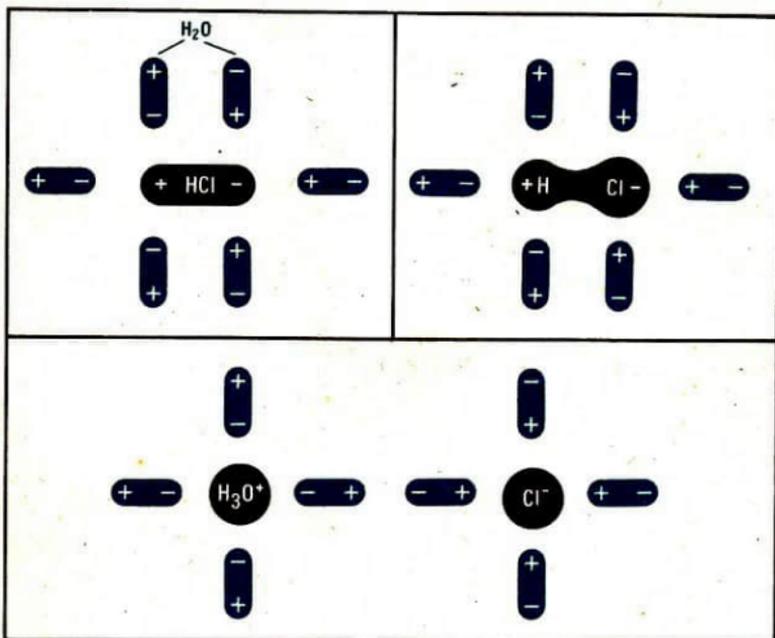


Abb. 10 Schematische Darstellung der Dissoziation von Chlorwasserstoff in wässriger Lösung

molekül $\mu = 1,46$ D ist, auf einen ebenen Bau des Bortrifluoridmoleküls und einen pyramidenförmigen Bau des Ammoniakmoleküls geschlossen werden. Das Dipolmoment eines Moleküls hängt nicht nur von der Polarität und der Anordnung der Atombindungen, sondern auch vom Vorhandensein einsamer Elektronenpaare ab.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, daß durch die Messung der Dipolmomente der Moleküle nicht nur die Polarität der chemischen Bindung, sondern auch der räumliche Bau des Moleküls ermittelt werden kann.

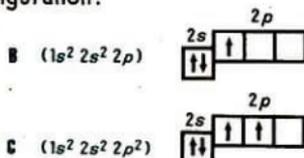
Die Eigenschaften der Stoffe mit polaren Molekülen unterscheiden sich von den Eigenschaften der Stoffe mit unpolaren Molekülen. Benachbarte polare Moleküle sind bestrebt, sich mit den ungleichnamigen Polen zueinander auszurichten, wobei zwischen ihnen elektrische Anziehungskräfte entstehen. Eine Folge davon ist die Möglichkeit der Flüssigkeiten mit polaren Molekülen zur Assoziation. Die Überwindung der zwischenmolekularen Kräfte erfordert einen beträchtlichen Energieaufwand, was die erhöhte Siedetemperatur erklärt. So weist der Ester $\text{CH}_3\text{—O—N}=\text{O}$ ($\mu = 2,27$ D) eine Siedetemperatur von -12 °C auf, während das isomere Nitromethan $\text{CH}_3\text{—NO}_2$, dessen Moleküle eine große Polarität besitzen ($\mu = 3,19$ D), bei 101 °C siedet.

Eine weitere Besonderheit der Flüssigkeiten mit polaren Molekülen ist ihre hohe dissoziierende Wirkung auf gelöste Stoffe. So dissoziiert Chlorwasserstoff in Wasser vollständig, während eine Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol, dessen Moleküle unpolar sind, den elektrischen Strom nicht leitet. Auch die Dissoziation ist auf elektrische Anziehungskräfte zwischen Dipolen zurückzuführen, im vorliegenden Fall zwischen den Dipolmolekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes (Abb. 10).



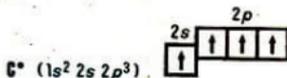
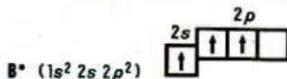
Valenzmöglichkeiten der Atome

Die Entstehung der Atombindung wurde am Beispiel des Wasserstoff- und des Chlorwasserstoffmoleküls erörtert. Die Ausgangsatome haben in beiden Fällen ungepaarte Elektronen. Das gemeinsame Elektronenpaar für die chemische Bindung kann jedoch nicht nur auf diesem Wege gebildet werden. Zum Beispiel haben das Boratom und das Kohlenstoffatom folgende Elektronenkonfiguration:



Das Kohlenstoffatom hat im Grundzustand (nicht angeregten Zustand) zwei ungepaarte Elektronen, das Boratom ein ungepaartes Elektron. Danach müßte die maximale Wertigkeit von Kohlenstoff 2 und von Bor 1 betragen.

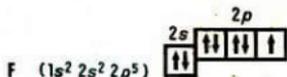
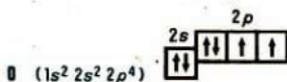
Der Begriff Wertigkeit wird gegenwärtig unterschiedlich interpretiert. Nachstehend soll unter Wertigkeit die Kovalenz der Atome, das heißt, die Anzahl der gebildeten Atombindungen verstanden werden. Bor und Kohlenstoff sind in Wirklichkeit dreiwertig beziehungsweise vierwertig. Diese Wertigkeiten lassen sich durch die Annahme von 3 beziehungsweise 4 Valenzorbitalen in der Außenschale der betrachteten Atome erklären. Durch Energiezufuhr können die Atome in einen angeregten Zustand übergeführt werden. Dabei geht ein s -Elektron in ein unbesetztes p -Orbital über. Das Sternchen kennzeichnet den angeregten Zustand des Atoms.



Jetzt verfügt das Boratom über drei und das Kohlenstoffatom über vier ungepaarte Elektronen in der Außenschale und damit die Möglichkeit zur Bildung von 3 beziehungsweise 4 Atombindungen.

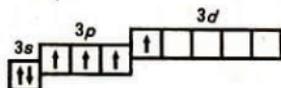
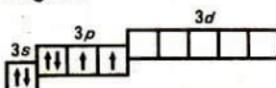
Obwohl die Anregungsenergie der Atome verhältnismäßig groß ist — so erfordert der Übergang $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$ bei Kohlenstoff $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ — wird sie durch die frei werdende Energie bei der Entstehung von zwei weiteren Atombindungen mehr als kompensiert.

Der Übergang eines Elektrons in ein freies Orbital der Außenschale ist nicht in jedem Falle möglich. So fehlen in der Außenschale des Sauerstoff- und des Fluoratoms unbesetzte Orbitale.



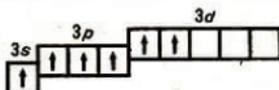
Der Übergang eines Elektrons von der L-Schale in die M-Schale erfordert sehr viel Energie. Diese Energie würde durch die Bildung neuer Atombindungen nicht kompensiert werden. Deshalb hat ein Fluoratom nur ein ungepaartes Elektron, ein Sauerstoffatom zwei ungepaarte Elektronen.

Für die Elemente der VI. und VII. Hauptgruppe in der 3. Periode und in den folgenden Perioden des Periodensystems der Elemente sind neue Valenzmöglichkeiten gegeben, die auf das Vorhandensein nicht nur von s - und p -Orbitalen, sondern auch von d -Orbitalen in der Außenschale zurückzuführen sind. So ist im Schwefelatom der Übergang eines p -Elektrons in den d -Zustand möglich:



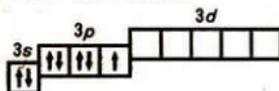
In diesem Anregungszustand hat das Schwefelatom vier ungepaarte Elektronen und ist damit bei chemischen Reaktionen zur Bildung von 4 Atombindungen befähigt.

Eine weitergehende Anregung des Schwefelatoms ist durch den Übergang eines s-Elektrons der Außenschale in ein 3d-Orbital möglich.

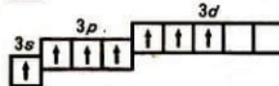
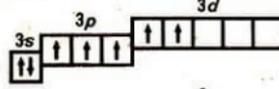
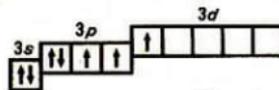


Jetzt sind alle Außenelektronen des Schwefelatoms ungepaart. In diesem Zustand ist Schwefel sechswertig.

Analog sind beim Chloratom,



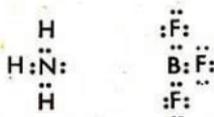
das im Grundzustand über ein ungepaartes Elektron verfügt, angeregte Zustände mit drei, fünf und sieben ungepaarten Elektronen möglich.



Das erklärt, warum Schwefel im Unterschied zu Sauerstoff vier- und sechswertig und Chlor im Unterschied zu Fluor drei-, fünf- und siebenwertig sein kann. Diese Atombindungen werden somit aus ungepaarten Elektronen gebildet, die im Grundzustand des Atoms vorhanden sind oder bei dessen Anregung entstehen.

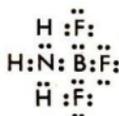
Aber damit sind die Valenzmöglichkeiten eines Atoms nicht erschöpft.

Zum Beispiel haben die Moleküle von Ammoniak und Bortrifluorid folgende Struktur:



In diesen Molekülen sind aus allen ungepaarten Elektronen des Stickstoff- und Boratoms Atombindungen entstanden. Beim Stickstoffatom ist ein einzelnes Elektronenpaar verblieben, während beim Boratom die Außenschale nicht aufgefüllt ist und ein freies Orbital enthält. Es besteht daher die Mög-

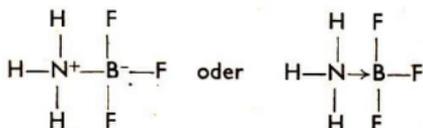
lichkeit für eine chemische Bindung zwischen dem Stickstoffatom im Ammoniakmolekül und dem Boratom im Bortrifluoridmolekül:



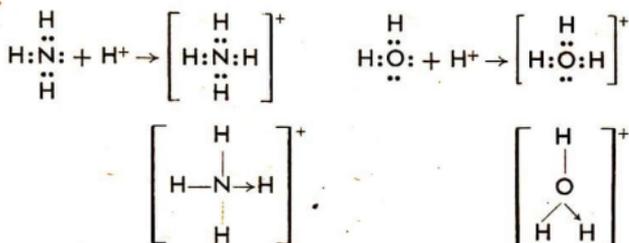
Die chemische Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Boratom stellt ebenfalls eine Zweielektronen-Zweizentren-Bindung dar. Im Unterschied zu den vorher betrachteten Fällen kommt diese Bindung durch 2 Elektronen zustande, die ursprünglich nur einem Atom angehörten. Eine solche chemische Bindung, die aus einem einsamen Elektronenpaar des einen Atoms (Donator) und einem freien Orbital eines anderen Atoms (Akzeptor) entsteht, wird koordinative Bindung genannt.

Koordinative Bindung und gewöhnliche Atombindung unterscheiden sich nur in der Entstehung des gemeinsamen Elektronenpaares, aber nicht in den Eigenschaften.

Die koordinative Bindung wird im allgemeinen durch ein Pluszeichen am Donator und ein Minuszeichen am Akzeptor des Elektronenpaares oder durch einen Pfeil gekennzeichnet, der die Richtung der Verschiebung des Elektronenpaares angibt. Demnach kann die Verbindung aus Ammoniak und Bortrifluorid wie folgt dargestellt werden:



Charakteristische Beispiele für die Entstehung der koordinativen Bindung sind die Bildung des Ammonium-Ions NH_4^+ und des Hydronium-Ions H_3O^+ durch Reaktion von Ammoniakmolekülen beziehungsweise Wassermolekülen mit Wasserstoff-Ionen.



Es muß hervorgehoben werden, daß alle von den Zentralatomen im Ammonium- und Hydronium-Ion gebildeten Bindungen völlig gleichartig sind, daß die unterschiedliche Darstellung durch Striche oder Pfeile nur auf verschiedene Entstehungswege hinweist. Aus diesem Grunde ist die positive Ladung der Ammonium- und Hydronium-Ionen keinem bestimmten Atom

zuzuschreiben, sondern auf das gesamte Ion zu verteilen (delokalisierte Ladung).

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Entstehungsmöglichkeiten der Atombindung soll nun die maximale Wertigkeit der Elemente untersucht werden. In der K-Schale ($n = 1$) können sich nur zwei s-Elektronen befinden. Deshalb kann ein Wasserstoffatom nur ein gemeinsames Elektronenpaar mit anderen Atomen bilden.

In der L-Schale ($n = 2$) ist für 8 Elektronen Platz (2 Elektronen im s- und 6 Elektronen im p-Zustand). Folglich kann ein Atom eines beliebigen Elements der 2. Periode maximal vier gemeinsame Elektronenpaare mit anderen Atomen bilden. Somit beträgt die maximale Anzahl der Atombindungen von Atomen der Elemente der 2. Periode 4.

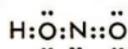
Unter diesem Aspekt werden nun die Verbindungen des sogenannten fünfwertigen Stickstoffs, zum Beispiel Salpetersäure HNO_3 , betrachtet. Zunächst bildet das Wasserstoffatom eine Atombindung mit einem Sauerstoffatom, wobei das Sauerstoffatom ein ungepaartes Elektron behält.



Dieses Sauerstoffatom beteiligt sich an der Bildung einer Atombindung mit dem Stickstoffatom.



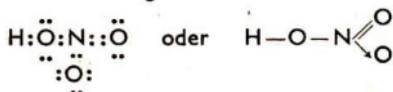
Bei diesem Stickstoffatom verbleiben folglich zwei ungepaarte Elektronen, die zwei Atombindungen mit einem zweiten Sauerstoffatom eingehen.



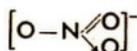
In diesem Zustand verfügt das Stickstoffatom über ein einsames Elektronenpaar, es kann also Donator bei einer koordinativen Bindung sein. Als Akzeptor tritt ein drittes Sauerstoffatom auf, das sich allerdings nicht im Grundzustand, sondern im angeregten Zustand befindet und ein unbesetztes Orbital aufweist.



Die Anregung eines Atoms besteht nicht nur in der Trennung von Elektronen mit Übergang eines Elektrons in ein anderes Orbital, sondern auch in der Vereinigung von Elektronen, die sich im Grundzustand in verschiedenen Orbitalen befinden. Auf diese Weise entsteht zwischen dem Stickstoffatom mit einem einsamen Elektronenpaar und einem Sauerstoffatom im angeregten Zustand eine koordinative Bindung, so daß sich folgende Formel des Salpetersäuremoleküls ergibt:



Die Formel des Nitrat-Ions läßt sich in folgender Weise darstellen:

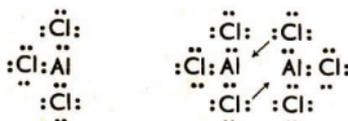


Aus dieser Formel geht hervor, daß im Nitrat-Ion das Stickstoffatom je eine Einfachbindung mit 2 Sauerstoffatomen und eine Doppelbindung mit dem dritten Sauerstoffatom bildet. Indessen ergibt sich aus Experimenten, daß alle Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen im Nitrat-Ion sowohl der Festigkeit nach als auch in bezug auf die Atomabstände gleichartig sind. Das bedeutet, daß die Bindungsverhältnisse im Nitrat-Ion nicht nur durch die obige Formel, sondern auch durch analoge Formeln ausgedrückt werden können.



In der Außenschale des Stickstoffatoms bilden 3 Elektronenpaare je eine einfache Atombindung mit den 3 Sauerstoffatomen, während das vierte Elektronenpaar das Stickstoffatom nicht mit einem bestimmten, sondern mit allen 3 Sauerstoffatomen verbindet. Damit tritt eine Delokalisierung eines gleichzeitig mehrere Atome bindenden Elektronenpaares auf, eine Vierzentren-Zweielektronen-Bindung.

Die koordinative Bindung führt bei vielen Elementen zu einer „ungewöhnlichen“ Wertigkeit. Zum Beispiel kann im Aluminiumchlorid ein Chloratom als Donator und das Aluminiumatom als Akzeptor eines Elektronenpaares auftreten. Auf diesem Wege kommt es zwischen zwei Molekülen des Aluminiumchlorids zu koordinativen Bindungen, die in der nachstehenden Formel durch Pfeile angegeben sind.



Es entsteht ein doppeltes (dimeres) Molekül (Abb. 11). In Form solcher Dimere existieren die Moleküle des Aluminiumchlorids (und auch anderer Halogenide des Aluminiums sowie der Halogenide des Eisens) nicht nur im festen und flüssigen, sondern auch im gasförmigen Aggregatzustand. Die beiden Aluminiumatome und 4 Chloratome sind in einer Ebene angeordnet, das fünfte und sechste Chloratom jedoch über und unter dieser Ebene. Dabei ist jedes Aluminiumatom an 4 Atombindungen beteiligt, das heißt vierwertig,

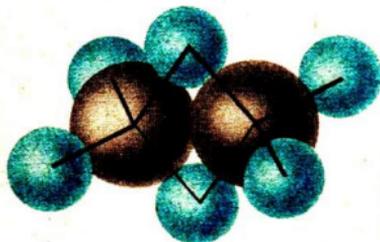
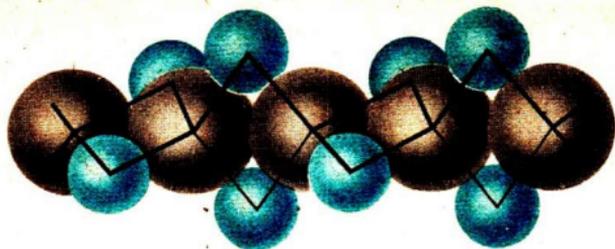


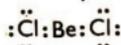
Abb. 11 Modell des Moleküls von Aluminiumchlorid Al_2Cl_6
schwarze Kugeln: Aluminiumatome
blaue Kugeln: Chloratome

Abb. 12 Modell
des Makro-
moleküls von
Berylliumchlorid
[BeCl₂]_n
schwarze Kugeln:
Berylliumatome
blaue Kugeln:
Chloratome



und 2 der 6 Chloratome bilden je 2 Atombindungen, das heißt, sie treten in der Wertigkeit 2 auf.

Im Molekül des Berylliumchlorids



kann das Berylliumatom Akzeptor zweier Elektronenpaare sein, deren Donatoren Chloratome benachbarter Moleküle des Berylliumchlorids sind. Die koordinativen Bindungen führen zum Aufbau einer linearpolymeren Kette (Abb. 12). Ein Teil der Chloratome ist wie im Aluminiumchlorid in einer Ebene mit den Metallatomen angeordnet, ein anderer Teil außerhalb dieser Ebene. Berylliumchlorid besteht daher im festen Aggregatzustand nicht aus Molekülen, die der Formel BeCl₂ entsprechen. Die Formel von Berylliumchlorid muß (BeCl₂)_n lauten.

In diesem Fall hat Beryllium wie andere Elemente der 2. Periode die maximale Wertigkeit 4. Bei den Elementen der folgenden Perioden treten zusätzliche Valenzmöglichkeiten auf, die auf freie oder teilweise besetzte *d*-Orbitale in den Atomen zurückzuführen sind.

Am Beispiel des Schwefels und des Chlors wurde erläutert, daß die *d*-Orbitale in den angeregten Atomen dieser Elemente eine größere Anzahl ungepaarter Elektronen als in Sauerstoff- und Fluoratomen ermöglichen. Weitere Bindungen können auch durch Benutzung freier *d*-Orbitale als Akzeptoren von Elektronenpaaren entstehen. Das geschieht zum Beispiel bei der Bildung eines Chlormoleküls. Im Chlormolekül sind die beiden Chloratome nicht nur durch eine Einfachbindung miteinander verbunden, im Chlormolekül liegt vielmehr eine Mehrfachbindung vor.

7

Die Gerichtetheit der kovalenten Bindung. Hybridisierung

Die Valenzmöglichkeiten der Elemente sind außerordentlich vielfältig. Jedes Atom ist aber nur zur Bildung einer begrenzten Anzahl kovalenter Bindungen, darunter koordinativer Bindungen, befähigt. Diese Besonderheit der Atombindung wird als Sättigung bezeichnet. Eine andere Besonderheit der Atombindung ist ihre Gerichtetheit. Sie wird durch die Konzentration der Elektronenwolken in bestimmten Richtungen bedingt.

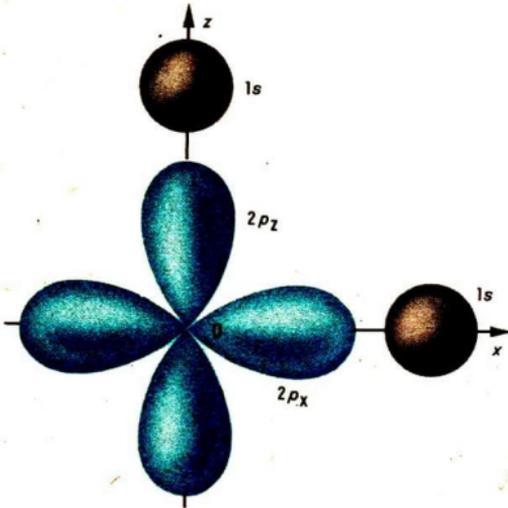


Abb. 13 Durchdringung von Elektronenwolken des Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome

Es soll nun die Entstehung von chemischen Bindungen bei der Bildung des Wassermoleküls erläutert werden (Abb. 13). Durch Annäherung der Atome kommt es zur Durchdringung (Überlappung) der Elektronenwolken der ungepaarten $2p_x$ - und $2p_y$ -Elektronen des Sauerstoffatoms mit Elektronenwolken von $1s$ -Elektronen der Wasserstoffatome in den Richtungen der x - und y -Achse, also längs der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen. Diese Verbindungslinien werden Achsen der Atombindung genannt. Der Winkel zwischen den beiden Atombindungen im Wassermolekül müßte demnach 90° betragen. Das stimmt aber nicht mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen überein (S. 36).

Eine Atombindung, bei deren Bildung eine maximale Überlappung längs der Bindungsachse zwischen den Atomen stattfindet, wird als σ -Bindung bezeichnet. Eine solche Atombindung kann zum Beispiel bei der Wechselwirkung zweier s -Elektronen, eines s - und eines p -Elektrons und zweier p -Elektronen entstehen (Abb. 14).

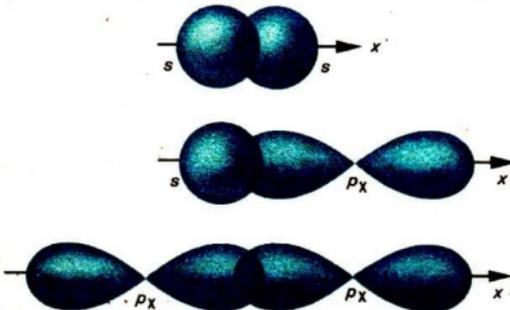


Abb. 14 Verschiedene Möglichkeiten der Entstehung von σ -Bindungen

Es sollen nun die Bindungsverhältnisse im Stickstoffmolekül behandelt werden. Ein Stickstoffatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ und demnach drei ungepaarte Elektronen, die in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen orientiert sind. Wenn sich die Atome beispielsweise längs der x -Achse einander nähern, dann überlappen sich die Orbitale von zwei p_x -Elektronen auf dieser Achse und bilden eine σ -Bindung. Die Überlappung der p_x -Orbitale erfolgt in anderer Weise (Abb. 15). Hier bilden sich zwei Überlappungsbereiche aus, die nicht auf der Bindungsachse liegen, sondern auf beiden Seiten davon. In der Abbildung 15 teilt die xy -Ebene diese Überlappungsbereiche in zwei gleiche Teile. Eine solche Atombindung wird als π -Bindung bezeichnet. Bei der Überlappung der Orbitale der p_y -Elektronen der Stickstoffatome entsteht ebenfalls eine π -Bindung, deren Überlappungsbereiche jedoch anders angeordnet sind. Sie werden durch die xz -Ebene in zwei gleiche Teile getrennt. Daraus folgt, daß die Stickstoffatome im Stickstoffmolekül miteinander durch drei Atombindungen verknüpft sind, eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen.

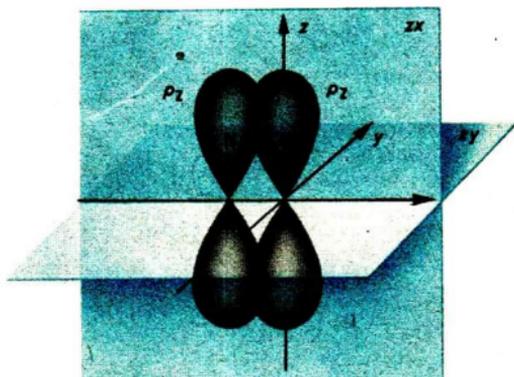
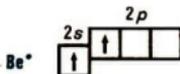


Abb. 15 Entstehung einer π -Bindung durch Überlappung der Orbitale von p_z -Elektronen zweier Stickstoffatome

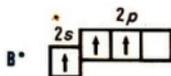
Bei der Molekülbildung bleibt die ursprüngliche Form der Orbitale nicht erhalten. So hat ein angeregtes Berylliumatom zwei ungepaarte Elektronen, von denen sich das eine im s -Zustand, das andere jedoch im p -Zustand befindet.



Es ist zu erwarten, daß sich deshalb im freien Berylliumchloridmolekül zwei nicht gleichartige σ -Bindungen ausbilden. Der Winkel zwischen diesen σ -Bindungen müßte beliebige Werte annehmen können, da das Orbital des $2s$ -Elektrons Kugelform besitzt und eine Überlappung mit einem $3p$ -Orbital des Chloratoms in jeder Richtung denkbar wäre. Aus experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß das Berylliumchloridmolekül eine lineare Struktur aufweist, der Winkel zwischen den Bindungen also 180° beträgt und beide Bindungen des Berylliumatoms mit den Chloratomen in jeder Hinsicht

gleichartig sind. Zur Erklärung dieser Sachverhalte reichen die bisher entwickelten Modellvorstellungen nicht aus und müssen deshalb erweitert werden. Die Valenzorbitale des Berylliumatoms werden bei der Molekülbildung deformiert. Aus einem s -Orbital und einem p -Orbital entstehen zwei gleichartige sp -Hybridorbitale (Abb. 16). Diese Deformation der ursprünglichen Orbitale erfordert Energie. Da sich die Hybridorbitale in der Richtung der Bindungsachse ausdehnen, kommt eine starke Überlappung mit den Valenzorbitalen der Chloratome zustande. Die dabei frei werdende Energie übertrifft die notwendige Energie für die Hybridisierung.

Die erläuterte sp -Hybridisierung, die zur Bildung eines linearen Moleküls führt, ist nicht die einzige Möglichkeit der Hybridisierung. So werden in Borhalogenidmolekülen der allgemeinen Formel BX_3 aus ursprünglich einem s -Orbital und zwei p -Orbitalen des Boratoms



drei sp^2 -Hybridorbitale gebildet, die gleichartig und in einer Ebene unter dem Winkel von 120° zueinander angeordnet sind (Abb. 17). Dieser Art der Hybridisierung, der sp^2 -Hybridisierung, entspricht ein ebenes Molekül mit der Form eines Dreiecks. Große Bedeutung hat auch die sp^3 -Hybridisierung aus einem s -Orbital und drei p -Orbitalen. Die vier gleichartigen sp^3 -Hybridorbitale sind nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet und schließen einen Winkel von $109,5^\circ$ ein. Diese Art der Hybridisierung wird zum Beispiel im Methanmolekül angenommen. Daraus ist die Gleichartigkeit aller 4 Bindungen im Methanmolekül sowie die Molekülform zu erklären.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Winkel zwischen den 2 Atombindungen im Wassermolekül bei 90° liegen müßte. Der experimentell ermittelte Wert von $104,5^\circ$ kommt jedoch dem Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ näher. Dieser Sachverhalt kann so gedeutet werden, daß das Sauerstoffatom bei der Bildung des Wassermoleküls ebenfalls einer sp^3 -Hybridisierung unterliegt. Die Differenz zwischen den Valenzwinkeln im Wasser-

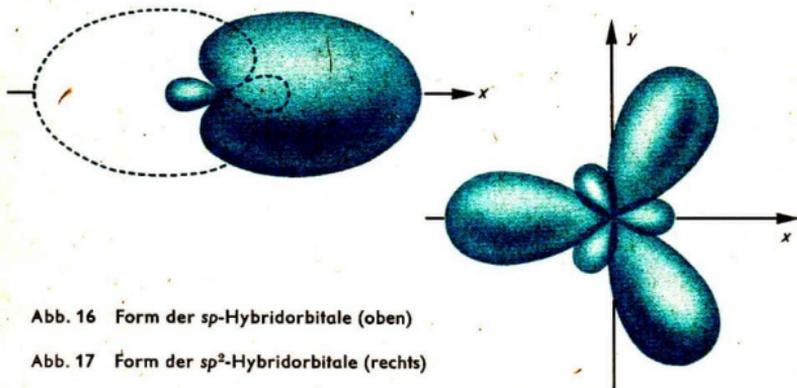
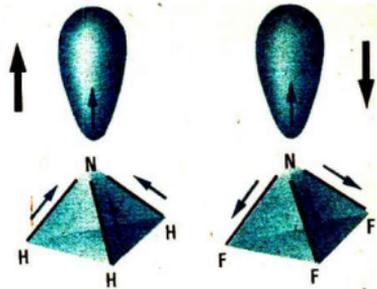


Abb. 16 Form der sp -Hybridorbitale (oben)

Abb. 17 Form der sp^2 -Hybridorbitale (rechts)

Abb. 18 Schematische Darstellung der Struktur des Ammoniakmoleküls und des Stickstofftrifluoridmoleküls unter Kennzeichnung von sp^3 -Hybridorbitalen
 blaue Pfeile: Vektoren der Dipolmomente
 schwarze Pfeile: Gesamtdipolmomente der Moleküle



molekül und im Methanmolekül läßt sich aus der Asymmetrie der Elektronenwolken des Sauerstoffatoms erklären. Von den 4 Elektronenpaaren, die die Hybridorbitale bilden, sind nur zwei an den Atombindungen mit Wasserstoff beteiligt, während 2 Paare einsam bleiben. Im Methanmolekül dagegen sind alle 8 Elektronen, die sich in den Hybridorbitalen des Kohlenstoffatoms befinden, in die Bildung kovalenter Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen einbezogen.

Eine sp^3 -Hybridisierung liegt auch beim Stickstoffatom im Ammoniakmolekül vor. Der Valenzwinkel beträgt $107,5^\circ$ und kommt damit dem tetraedrischen Valenzwinkel äußerst nahe. Aus diesem Grund hat das Ammoniakmolekül eine pyramidale und keine ebene Form wie sie beispielsweise das Borhalogenidmolekül hat. Die geringe Abweichung des Valenzwinkels von $109,5^\circ$ läßt sich wie im Fall des Wassermoleküls mit dem Auftreten eines freien Elektronenpaares in einem Hybridorbital begründen.

Einsame Elektronenpaare in Hybridorbitalen haben einen beträchtlichen Anteil am Gesamtdipolmoment eines Moleküls, da die Elektronenwolke vom Kern weg verschoben ist (Abb. 16 und 17). Die Stickstoff-Fluor-Bindungen des Stickstofftrifluoridmoleküls, das die Form einer dreiseitigen Pyramide besitzt, sind wesentlich polarer als die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen im Ammoniakmolekül mit ebenfalls pyramidenförmigem Bau. Es ist zu vermuten, daß das Gesamtdipolmoment eines Stickstofftrifluoridmoleküls größer ist als das des Ammoniakmoleküls. In Wirklichkeit ist es gerade umgekehrt. Das Dipolmoment des Stickstofftrifluoridmoleküls beträgt 0,2 D und das Dipolmoment des Ammoniakmoleküls 1,46 D. Die Dipolmomente der Stickstoff-Fluor-Bindungen werden durch das entgegengesetzt gerichtete Dipolmoment des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms kompensiert, während im Ammoniakmolekül diese Kompensation nicht vorhanden ist (Abb. 18). Daraus folgt, daß die Polarität der Bindungen im Molekül nicht allein vom Gesamtdipolmoment des Moleküls her beurteilt werden kann, ohne daß der Einfluß von einsamen Elektronenpaaren in Hybridorbitalen berücksichtigt wird.

8

Valenz-Bindungs-Methode (VB-Methode)

Bisher erfolgte die qualitative Betrachtung der Atombindung auf der Grundlage der Korpuskel-Welle-Natur des Elektrons. Eine quantitative Behandlung der chemischen Bindung ist insofern schwierig, als im Falle von Mehr-Elektronensystemen die entsprechenden Gleichungen der Quantenmechanik keine genauen Lösungen ermöglichen. Deshalb muß zu Näherungsverfahren gegriffen werden, zur Valenz-Bindungs-Methode (VB-Methode) und zur Molekülorbital-Methode (MO-Methode).

Als Ausgangspunkt für die Valenz-Bindungs-Methode diente die Arbeit der englischen Physiker *Heitler* und *London* (1927) über die angenäherte quantenmechanische Berechnung des Wasserstoffmoleküls.

Es soll von 2 Wasserstoffatomen ausgegangen werden, die sich in ausreichender Entfernung voneinander befinden. In diesem System steht jedes Proton in Wechselwirkung mit 2 Elektronen und 1 Proton und jedes Elektron mit 2 Protonen und 1 Elektron (Abb. 19). Bei größerem Abstand zwischen den Atomen jedoch ist lediglich die Wechselwirkung jedes Protons mit „seinem“ Elektron zu berücksichtigen. Alle die Wechselwirkungen, die durch weiße Linien dargestellt sind, können vernachlässigt werden. In diesem Fall läßt sich eine Gleichung finden, die die Wellenfunktion der Elektronen im gegebenen System in Abhängigkeit von den Koordinaten ausdrückt, im Ergebnis also die Dichte der Elektronenwolke in jedem beliebigen Punkt des Raums angibt. *Heitler* und *London* nahmen an, daß bei Annäherung der Wasserstoffatome die Wellenfunktion des Systems durch eben diese Gleichung beschrieben wird. Dabei werden auch jene Wechselwirkungen einbezogen, die bei großen Abständen zwischen den Atomen zu vernachlässigen sind. Bei der *Heitler-London-Methode* wird also vom Zustand des Elektrons im freien Wasserstoffatom ausgegangen. Alle Wechselwirkungen, die bei der Molekülbildung entstehen, werden als Abweichungen dieses Ausgangszustands angesehen. Die betreffende Gleichung gestattet, die Energie des Systems in Abhängigkeit vom Abstand der Atomkerne der Wasserstoffatome zu ermitteln. Dabei hängt das Ergebnis der Berechnung davon ab, ob die Elektronen der beiden in Wechselwirkung tretenden Wasserstoffatome parallelen oder antiparallelen Spin besitzen. Im ersten Fall, wächst die Energie des Systems bei Annäherung der Kerne monoton an, ein energetisch ungünstiger Vorgang, der nicht zur Molekülbildung führt (Abb. 20, Kurve 1). Im zweiten Fall verringert

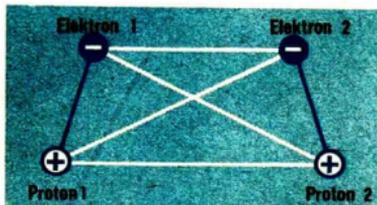
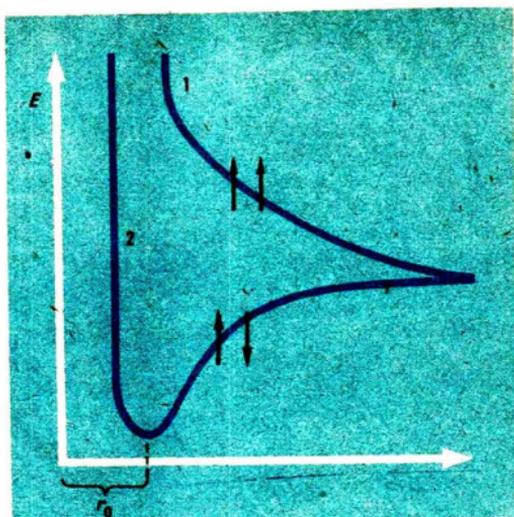


Abb. 19 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in einem System aus zwei Wasserstoffatomen

Abb. 20 Abhängigkeit der Energie eines Systems aus zwei Wasserstoffatomen von den Kernabständen
 Kurve 1: Annäherung von Wasserstoffatomen mit parallelem Spin der Elektronen
 Kurve 2: Annäherung von Wasserstoffatomen mit antiparallelem Spin der Elektronen
 r_0 : Abstand zwischen den Atomkernen im Wasserstoffmolekül



sich die Energie des Systems bei Annäherung der Wasserstoffatome, um dann nach Erreichung eines bestimmten Minimalwerts, der dem Kernabstand r_0 entspricht, zu wachsen (Abb. 20, Kurve 2). Offensichtlich ist beim Kernabstand r_0 der stabilste Zustand des Systems erreicht, das Minimum der inneren Energie. Es kommt im System zur Bildung von Wasserstoffmolekülen.

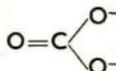
Die Berechnungen nach der Heitler-London-Methode führen bei sorgfältiger Berücksichtigung aller auftretenden Abweichungen bei der Annäherung der Wasserstoffatome zu Resultaten, die praktisch mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen übereinstimmen. Für den Gleichgewichtsabstand der Atomkerne ergibt sich der errechnete Wert $0,074127 \text{ nm}$ (experimentell ermittelter Wert $0,074116 \text{ nm}$) und für die molare Bindungsenergie der Wert $458,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (experimentell ermittelter Wert $458,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Berechnungen von Heitler und London ergaben somit im Falle einer σ -Bindung zwischen zwei s-Elektronen sehr gute Ergebnisse und waren Anlaß dafür, die Annahmen für das Wasserstoffmolekül auf alle anderen Moleküle auszudehnen und zwei Schlüsse zu ziehen:

1. Elektronen, die bei antiparalleler Orientierung ihres Spins verschiedenen Atomen — im Falle der koordinativen Bindung einem Atom — angehören, können eine Zweizentren-Zweielektronen-Atombindung bilden.
2. Alle chemischen Bindungen im Molekül lassen sich als Kombination von Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen darstellen.

Diese beiden Aussagen stellen das Wesen der Valenz-Bindungs-Methode dar. Danach symbolisiert jeder Valenzstrich eine Zweizentren-Zweielektronen-Bindung. Die Strukturformeln von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Kohlendioxid können wie folgt wiedergegeben werden:

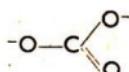
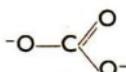
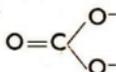


Für viele Moleküle ermöglicht die Valenz-Bindungs-Methode eine richtige qualitative und quantitative Beschreibung der Eigenschaften (Bindungslänge, Bindungsenergie, Valenzwinkel). Die Struktur mehratomiger Moleküle läßt sich jedoch in einer Reihe von Fällen durch verschiedene Strukturformeln ausdrücken, von denen jede einzelne Formel zu einer falschen beziehungsweise nicht hinreichend genauen Kennzeichnung der Eigenschaften des Moleküls führt. Beispielsweise kann die Struktur des Nitrat-Ions durch drei äquivalente Formeln dargestellt werden (↗ S. 32). Jede der Formeln beinhaltet jedoch, daß die Sauerstoffatome in diesem Anion nicht gleichartig sind, was dem experimentellen Befund widerspricht. Genauso verhält es sich mit der Strukturformel für das Karbonat-Ion, wonach die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen nicht gleichartig sind. Auch das stimmt mit den Eigenschaften dieses Ions nicht überein.

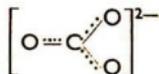


Um derartige Widersprüche auszuschalten, wurde postuliert, daß sich die Struktur eines Moleküls nicht nur durch eine Strukturformel wiedergeben läßt, daß sie in vielen Fällen besser durch mehrere Strukturformeln darzustellen ist.

Die Struktur des Karbonat-Ions läßt sich danach durch drei gleichartige Strukturformeln ausdrücken.



Aus dieser Beschreibung des Karbonat-Ions folgt nicht, daß das Ion befähigt wäre, in drei verschiedenen Formen zu existieren, die ineinander übergehen können. Die Darstellung eines Ions oder eines Moleküls mit Hilfe mehrerer Strukturformeln besagt, daß eine einzige Darstellung die tatsächliche Struktur nicht erfaßt. Unter anderem enthält jede einzelne Strukturformel des Karbonat-Ions eine Lokalisierung der Doppelbindung zwischen zwei bestimmten Atomen. Erst die Vereinigung der angeführten 3 Strukturformeln führt zu dem richtigen Schluß, daß das betreffende Elektronenpaar delokalisiert ist und eine Bindung des Kohlenstoffatoms mit allen 3 Sauerstoffatomen vorliegt. Die Delokalisierung eines Elektronenpaares, die eine gleichmäßige Verteilung der Ladung zwischen allen Sauerstoffatomen beinhaltet, läßt sich in der Formel durch punktierte Linien andeuten. Diese Strukturformel gibt die ungesättigten Eigenschaften von Stoffen mit Karbonat-Ionen nur unvollständig wieder.

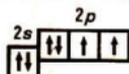


Ein wesentlicher Mangel der Vorstellungen über die Überlagerung von Strukturen besteht darin, daß die Beschreibung komplizierter Moleküle immer schwieriger wird. Um die Eigenschaften des Benzolmoleküls richtig beurteilen zu können, sind schon 5 Strukturformeln notwendig.



Für Naphthalin beträgt die Anzahl solcher Formeln schon 42 und für Anthrazen 429. Das macht entsprechende Berechnungen äußerst schwierig. Außerdem geht die Anschaulichkeit verloren, die auf den ersten Blick ein Vorzug der Valenz-Bindungs-Methode zu sein scheint.

Manchmal ergeben sich mit dieser Methode falsche Schlüsse in bezug auf die Eigenschaften von Molekülen. So sind aus der Elektronenkonfiguration des Sauerstoffatoms zwei ungepaarte Elektronen ersichtlich.



Gleichzeitig wird für das Sauerstoffmolekül O_2 gewöhnlich folgende Formel verwendet: $:\ddot{O}=\ddot{O}:$

Daraus geht hervor, daß das Sauerstoffmolekül keine ungepaarten Elektronen enthält. Indessen wurde experimentell ermittelt, daß molekularer Sauerstoff paramagnetisch ist. Stoffe, deren Moleküle keine ungepaarten Elektronen besitzen, sind diamagnetisch, sie werden von einem Magnetfeld schwach abgestoßen. Paramagnetische Eigenschaften, die Fähigkeit also, in ein Magnetfeld hineingezogen zu werden, sind dagegen nur Molekülen mit ungepaarten Elektronen eigen. Die angeführte Formel für das Sauerstoffmolekül O_2 steht also im Widerspruch zu den Eigenschaften des Sauerstoffs. Diese Schwierigkeiten treten auch bei dem Versuch auf, die Struktur des Kohlenmonoxidmoleküls mit Hilfe der Valenz-Bindungs-Methode zu beschreiben. Nach der Strukturformel $C=O$ hätte das Kohlenstoffatom zwei freie Valenzen. Das Kohlenmonoxidmolekül müßte wie das Radikal CH_2 äußerst reaktionsfähig sein. Jedoch ist das Kohlenmonoxidmolekül relativ stabil, sogar beständiger als das Stickstoffmolekül (Tab. 3), was zur Annahme einer Dreifachbindung im Kohlenmonoxidmolekül berechtigt.

Für eine solche Annahme spricht auch der Kernabstand im Kohlenmonoxidmolekül (0,113 nm), der geringer ist als beispielsweise der mittlere Kernabstand in der Carbonylgruppe $>C=O$ von Molekülen der Aldehyde und Ketone (0,123 nm).

Für das Kohlenmonoxidmolekül kann eine Formel aufgestellt werden, die eine Dreifachbindung enthält. Wenn davon ausgegangen wird, daß im Molekül eine Doppelbindung vorhanden ist $:C::\ddot{O}$, befinden sich in der Außenschale des Kohlenstoffatoms insgesamt 6 Elektronen. Das Kohlenstoffatom kann folglich Akzeptor eines Elektronenpaares sein. Das Sauerstoff-

Eigenschaften	Stoffe	
	Kohlenmonoxid	Stickstoff
Kernabstand in nm	0,113	0,109
Dissoziationsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1070	942
Schmelztemperatur in $^{\circ}\text{K}$	66	63
Siedetemperatur in $^{\circ}\text{K}$	83	78

Tabelle 3 Vergleich der Eigenschaften von Kohlenmonoxid und Stickstoff

atom hat zwei einsame Elektronenpaare und kann deshalb als Donator eines Elektronenpaares dienen. Zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom entsteht eine dritte, eine koordinative Bindung: $\text{C} \equiv \text{O}$. Nach den Berechnungen müßte das Molekül bei dieser Struktur ein Dipolmoment von etwa 5 D haben. In Wirklichkeit beträgt das Dipolmoment jedoch 0,12 D.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß selbst bei der Beschreibung relativ einfacher Moleküle durch die Valenz-Bindungs-Methode oft wesentliche Schwierigkeiten auftreten. Der Grund dafür besteht offensichtlich darin, daß die von Heitler und London erhaltenen Werte bei der Berechnung des Wasserstoffmoleküls nur für die σ -Bindung aus s -Elektronen gültig sind und eine Ausweitung auf Bindungen, die unter Teilnahme von p - und d -Elektronen gebildet werden (insbesondere auf π -Bindungen), keine hinreichende Grundlagen hat. Diese Mängel treffen für die Methode der Molekülorbitale im allgemeinen nicht zu.



Molekülorbital-Methode (MO-Methode)

Durch die Quantenmechanik wird der Zustand eines Atoms als Gesamtheit von Atomorbitalen der Elektronen beschrieben, wobei für jedes Orbital bestimmte Atomquantenzahlen charakteristisch sind. In der gleichen Weise läßt sich der Zustand eines Moleküls als Gesamtheit von Molekülorbitalen beschreiben, von denen jedes Molekülorbital bestimmten Molekülquantenzahlen entspricht. Dieses Verfahren der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen hat die Bezeichnung Molekülorbital-Methode (MO-Methode).

Für die Ermittlung der Molekülorbitale gibt es verschiedene Lösungswege. Der häufigste Weg der Ermittlung von Molekülorbitalen beinhaltet die lineare Kombination der Atomorbitale (LCAO). Für diese Variante der Molekülorbital-Methode ist die Abkürzung MO LCAO gebräuchlich.

Die Beschreibung eines Elektrons im Molekül mittels linearer Kombination der atomaren Wellenfunktionen gestattet die Widerspiegelung jener qualitativen Veränderungen seines Zustandes, die bei der Molekülbildung auf-

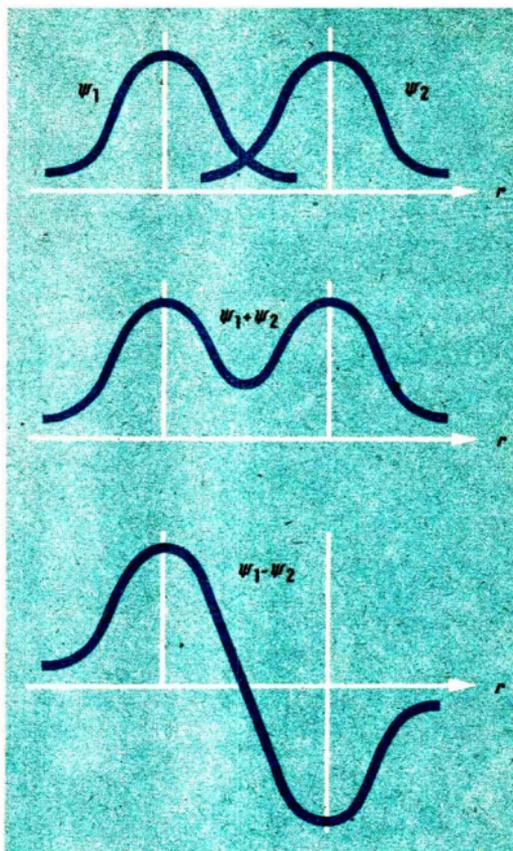


Abb. 21 Schematische Darstellung der Wellenfunktionen bei der Wechselwirkung von s-Elektronen zweier Wasserstoffatome

treten. Diese qualitativen Veränderungen kommen zum Beispiel darin zum Ausdruck, daß ein Elektron im Molekül nicht mehr einem bestimmten Atom, sondern zum Molekül im Ganzen gehört. Als Beispiel soll angenommen werden, daß sich eine chemische Bindung aus 2 Elektronen bildet, die vorher verschiedenen Atomen angehörten, wobei der Zustand des einen Elektrons im Ausgangsatom durch die Wellenfunktion ψ_1 und der Zustand des anderen Elektrons im Ausgangsatom durch ψ_2 charakterisiert ist. Dann ergibt sich als neue Wellenfunktion für den Zustand dieser Elektronen im Molekül:

$$\varphi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$$

a_1 und a_2 sind Koeffizienten, die verschiedene Werte annehmen können. Als einfachster Fall soll die Bildung eines Wasserstoffmoleküls betrachtet werden. Da beide Ausgangs-atome gleichartig sind, müssen die Koeffizienten

σ_1 und σ_2 ihrem Betrag nach gleich sein. Die Koeffizienten können gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Vereinfacht lassen sich die Molekülorbitale der Elektronen im Wasserstoffmolekül durch zwei Wellenfunktionen ausdrücken:

$$\varphi_1 = \psi_1 + \psi_2 \quad \varphi_2 = \psi_1 - \psi_2$$

Im oberen Teil der Abbildung 21 werden die Wellenfunktionen der s-Elektronen zweier Wasserstoffatome in Abhängigkeit von den Kernabständen wiedergegeben. Darunter befinden sich die molekularen Wellenfunktionen, die sich durch Addition oder Subtraktion der Ausgangsfunktionen ergeben. Die Addition der Funktionen ψ_1 und ψ_2 führt zur Vergrößerung des Wertes der Wellenfunktion im Bereich zwischen den Kernen der betreffenden Atome. Das Quadrat der Wellenfunktion charakterisiert den Aufenthalt des Elektrons im betreffenden Bereich des Atoms, also die Dichte der Elektronenwolke. Die Dichte der Elektronenwolke zwischen den Kernen wächst bei Bildung des Orbitals φ_1 , ein Beweis für die Entstehung einer chemischen Bindung. Aus diesem Grund wird das Orbital φ_1 bindendes Orbital genannt, die entsprechenden Elektronen sind bindende Elektronen.

Wenn die Funktionen ψ_1 und ψ_2 verschiedene Vorzeichen haben (unterer Teil der Abbildung 21), vermindert sich der absolute Wert der Wellenfunktion im Bereich zwischen den Atomkernen. Das bedeutet, daß die Dichte der Elektronenwolke bei der Bildung des Molekülorbitals φ_2 in diesem Bereich abnimmt. In diesem Fall stoßen die Elektronenwolken einander ab. Es entsteht keine Bindung zwischen den Atomen. Ein solches Orbital φ_2 ist ein lockerndes Orbital, die Elektronen in einem solchen Orbital sind lockernde Elektronen.

Die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome zur Entstehung eines bindenden Orbitals setzt Energie frei. Ein Elektron im bindenden Molekülorbital besitzt folglich weniger Energie als im Ausgangsatom. Umgekehrt ist die Bildung eines lockernden Orbitals mit Energiezufuhr verbunden. Das Elektron im lockernden Orbital ist im Vergleich zum Ausgangszustand energiereicher (Abb. 22).

An Stelle zweier energetisch gleichartiger 1s-Orbitale in den beiden freien Wasserstoffatomen entstehen bei der Molekülbildung zwei energetisch voneinander verschiedene Molekülorbitale, ein energieärmeres bindendes Molekülorbital (σ_2^b) und ein energiereicheres lockerndes Molekülorbital (σ_1^l).

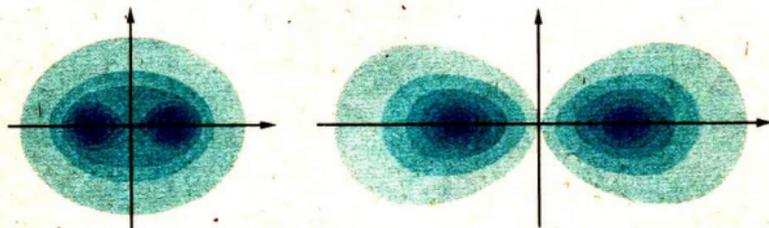


Abb. 22 Schematische Darstellung der Bildung von bindenden und lockernden Molekülorbitalen bei der Wechselwirkung von s-Elektronen zweier Wasserstoffatome

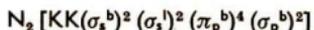
Das ursprüngliche Energieniveau der Orbitale im Atom wird im Molekül in zwei Niveaus aufgespalten, von denen das eine tiefer und das andere höher als das Ausgangsniveau liegt.

Da das System aus 2 Wasserstoffatomen insgesamt 2 Elektronen enthält, nehmen diese im Molekül den energieärmsten Zustand ein, beide Elektronen gehen in das bindende Orbital über.

Die gleiche Aufspaltung der ursprünglichen Energiezustände geht bei der Bildung von Molekülorbitalen aus p -Orbitalen vonstatten. Im Stickstoffmolekül nehmen an der chemischen Bindung je drei $2p$ -Elektronen der beiden Stickstoffatome teil. Die 6 Elektronen füllen drei bindende Molekülorbitale auf, während die lockernden Orbitale unbesetzt bleiben. Die sechs bindenden Elektronen bedingen eine Dreifachbindung. Eine Bindung soll wie bisher als Einfachbindung bezeichnet werden, wenn an ihr 2 Elektronen beteiligt sind.

Die vier $2s$ -Elektronen der Stickstoffatome gehen ebenfalls in Molekülorbitale über. Wie im Wasserstoffmolekül entstehen aus den beiden s -Atomorbitalen zwei σ -Molekülorbitale, von denen das eine bindend und das andere lockernd ist. Die vier $2s$ -Elektronen der Stickstoffatome verteilen sich auf die beiden Molekülorbitale. Die aufzuwendende Energie für den Übergang der Elektronen in das lockernde Orbital wird durch den Energiegewinn beim Elektronenübergang in das bindende Orbital vollständig kompensiert. Deshalb können die $2s$ -Elektronen bei der Betrachtung der chemischen Bindung im Stickstoffmolekül außer acht gelassen werden.

Die 3 Valenzstriche in der Formel des Stickstoffmoleküls besagen lediglich, daß die Differenz zwischen der Anzahl der bindenden und lockernden Elektronen gleich 6 ist, was 3 Elektronenpaaren entspricht. Die Formel enthält jedoch keine Angaben darüber, welchen Anteil die verschiedenen Elektronen an der Gesamtenergie des Moleküls haben. Im Zusammenhang damit werden andere Verfahren zur Beschreibung der Molekülstruktur angewendet. Danach läßt sich ein Stickstoffmolekül wie folgt darstellen:



Durch die Buchstaben KK soll ausgedrückt werden, daß die vier $1s$ -Elektronen der K-Schale von beiden Ausgangsatomen keinen Einfluß auf die chemische Bindung haben, zwei sind bindend und zwei lockernd. Von den 10 Außenelektronen der beiden Stickstoffatome bedingen nur sechs die Bindung im Molekül. Zwei $2p$ -Elektronen bilden eine σ -Bindung und die restlichen vier $2p$ -Elektronen zwei π -Bindungen. Die Anzahl der Elektronen, welche die jeweiligen Orbitale besetzen, werden als hochgestellte Zahl angegeben.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Eigenschaften der Moleküle durch die Molekülorbital-Methode sogar in ihrer einfachsten Form (MO LCAO) besser beschrieben werden als durch die Valenz-Bindungs-Methode. Das gilt um so mehr für komplizierte Moleküle, die häufig mittels der Valenz-Bindungs-Methode überhaupt nicht zu erklären sind.

Die Ionenbeziehung kann als Grenzfall der polaren Atombindung angesehen werden. Das bindende Elektronenpaar ist sehr stark zu einem der Atome des Elements hin verschoben, so daß es praktisch diesem Atom als allein zugehörig betrachtet werden kann.

Eine reine Ionenbeziehung existiert selbst in einem solchen Stoff wie Natriumchlorid nicht. Daraus folgt, daß in Verbindungen mit Ionenbeziehung in gewissem Grade auch Atombindungscharakter vorhanden ist. Wenn die effektiven Ladungen jedoch nahe 1 sind, zum Beispiel bei den Halogeniden der Alkalimetalle, wirkt sich die unbedeutende Kovalenz nicht wesentlich auf die Eigenschaften der betreffenden Stoffe aus. In derartigen Fällen kann die chemische Bindung deshalb praktisch als vollständige Ionenbeziehung betrachtet werden. Auf dieser Grundlage berechnete Eigenschaften der Stoffe unterscheiden sich nur wenig von den experimentell ermittelten Eigenschaften.

Bei der Beschreibung der Atombindung wurde hervorgehoben, daß ihr Sättigung und Gerichtetheit eigen sind. Die Ionenbeziehung dagegen besitzt weder Sättigung noch Gerichtetheit. Infolge der kugelsymmetrischen Form des Feldes, das von einem positiven und einem negativen Ion gebildet wird, hängen die Anziehungskräfte zwischen den beiden Ladungen nur vom gegenseitigen Abstand und nicht von der Richtung ab, aus der sich die Ionen einander nähern (Abb. 23). Außerdem verschwindet das elektrische Feld in der Umgebung der Ladungen (Ionen) nicht, obwohl das System im ganzen elektrisch neutral ist. Zwei wenig voneinander entfernte entgegengesetzt geladene Ionen verlieren demnach ihre Fähigkeit nicht, mit Ionen entgegengesetzter elektrischer Ladung in Wechselwirkung zu treten. Darin äußert sich das Fehlen einer Sättigung der Ionenbeziehung. Die Anzahl der Ionen entgegengesetzter Ladung, die ein Ion umgibt, wird lediglich durch das Gleichgewicht der Anziehungskräfte zwischen ihnen und diesem Ion und den Abstoßungskräften untereinander bestimmt.

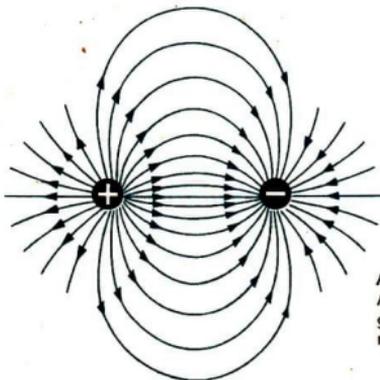


Abb. 23 Schematische Darstellung der Anziehungskräfte zwischen einem positiv geladenen und einem negativ geladenen Ion mit gleich großen Ladungen

Auf dieser Besonderheit der Ionenbeziehung beruht die Neigung zur Assoziation, zur Bildung von Ionenkristallen, in denen jedes Ion von einer verhältnismäßig großen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben ist. Diese Zahl wird Koordinationszahl genannt. Im Natriumchloridkristall zum Beispiel beträgt die Koordinationszahl sowohl des Natrium-Ions als auch des Chlorid-Ions 6. Im Zäsiumchloridkristall weisen beide Ionen die Koordinationszahl 8 auf. Im Kalziumfluoridkristall hat das Kalzium-Ion die Koordinationszahl 8, das Fluorid-Ion dagegen die Koordinationszahl 4. Bei anderen Ionen (in Kristallen von Ionenverbindungen) können noch andere Koordinationszahlen auftreten.

Der Theorie über die Ionenbeziehung liegt die Vorstellung von der elektrischen Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Kationen und negativ geladenen Anionen zugrunde. Die Kationenbildung ist die Folge einer Ionisierung von Atomen, einer Elektronenabspaltung. Die aufzuwendende Energie zur Abtrennung eines Elektrons vom Atom und damit zu seiner Umwandlung in ein positives Ion heißt Ionisierungsenergie. Die geringste Ionisierungsenergie haben die Alkalimetalle. Bei der Elektronenabgabe aus Atomen dieser Elemente entstehen einfach positiv geladene Kationen, deren äußere Elektronenschale dann wie die von Edelgasatomen besetzt ist.

Aus den Ionisierungsenergien der Elemente der I. und II. Hauptgruppe geht hervor, daß der Energieaufwand zur Elektronenabgabe, in deren Ergebnis Ionen mit Edelgaskonfiguration entstehen, in den Hauptgruppen von oben nach unten sinkt (Tab. 4).

Element	Ionisierungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	1. Elektron	2. Elektron	3. Elektron
Li	518	7285	
Be	899	1755	14816
Na	493	3556	
Mg	735	1446	7730
K	418	3063	
Ca	589	1145	
Rb	401	2650	
Sr	547	1061	
Cs	376	2290	
Ba	501	836	

Tabelle 4 Ionisierungsenergie der Elemente der I. und II. Hauptgruppe

Beim Übergang zur nächsten Schale mit kleinerer Hauptquantenzahl n ist ein starkes Anwachsen der Ionisierungsenergie zu verzeichnen. So beträgt die Energie für die Abtrennung jeweils des 1. Elektrons von Natriumatomen, die 1. Ionisierungsenergie des Natriums, $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zur Abgabe des 2. Elektrons sind bereits $3556 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nötig.

Damit ist auch verständlich, warum bei der Bildung von Natriumverbindungen nur 1 Elektron je Natriumatom beteiligt ist. Die Bildung der

Verbindung NaCl_2 würde einen außerordentlich großen Energieaufwand bedeuten. Analog sind zur Abgabe von jeweils 2 Elektronen aus den Magnesiumatomen $2181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erforderlich, während die Abtrennung des 3. Elektrons einen Energieaufwand von $7720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erfordert. Aus diesem Grund sind bei der Bildung von Magnesiumverbindungen nur 2 Elektronen je Magnesiumatom beteiligt.

Die Anionenbildung kommt im Ergebnis einer Elektronenaufnahme zustande. Die Fähigkeit zu einer Elektronenaufnahme ist die Elektronenaffinität. Sie wird durch die Energiemenge charakterisiert, die bei der Ionenbildung entsteht (Tab. 5).

Halogene	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Elektronenaffinität in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-349	-365	-343	-316

Tabelle 5 Elektronenaffinität der Halogene

Die Elektronenaffinität der Wasserstoffatome bei der Bildung der negativen Anionen H^- beträgt $74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Elektronenaffinität des Chlors ist etwas größer als die des Fluors. Das hängt offensichtlich mit dem Auftreten unbesetzter 3d-Orbitale in den Atomen von Elementen der 3. Periode zusammen, die bei Fluoratom und den Atomen anderer Elemente der 2. Periode fehlen. Für die Sauerstoffatome beträgt die Affinität zum 1. Elektron $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Aufnahme eines 2. Elektrons stellt einen stark endothermen Vorgang dar und ist energetisch ungünstig. Deshalb kommt es zu einer erheblichen elektrischen Abstoßung zwischen zwei negativen Ladungen, hier zwischen dem Ion O^- und einem Elektron. Zweifach negativ geladene Sauerstoff-Ionen können aus diesem Grunde nicht existieren.

Die Halogenide der Alkalimetalle sind typische Beispiele für Ionenverbindungen, da die Bildung einfach geladener, mit den Edelgasatomen „elektronenisomere“ Kationen am leichtesten von den Atomen der Alkalimetalle erreicht wird. Was die Bildung entsprechender Anionen anbelangt, ist diese Eigenschaft nur den Halogenen eigen. Die Aufnahme eines Elektrons durch Halogenatome ist ein energetisch günstiger Vorgang. Für alle übrigen Nichtmetalle würde die Erreichung der Elektronenkonfiguration eines Edelgasatoms die Aufnahme von zwei oder mehr Elektronen bedeuten. Das ist aus energetischen Gründen nicht möglich. Deshalb sind Darstellungen wie $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$, $\text{Al}^{3+}\text{O}_2^{3-}$, $\text{Ti}^{4+}\text{C}^{4-}$ nicht gerechtfertigt.

In Wirklichkeit beträgt die Koordinationszahl sowohl für das Metall als auch für Sauerstoff in den Kristallgittern vieler Oxide 4 (z. B. Berylliumoxid BeO , Zinkoxid ZnO , Kupfer(II)-oxid CuO , Platin(II)-oxid PtO und Palladium(II)-oxid PdO). Es wird angenommen, daß in diesen Verbindungen das Sauerstoffatom im Zustand der sp^3 -Hybridisierung vier in die Ecken eines Tetraeders gerichtete σ -Bindungen besitzt.

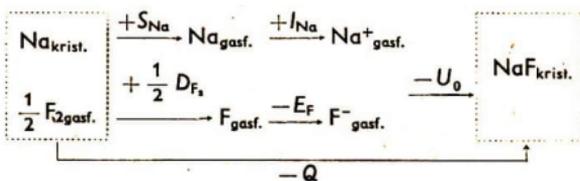


Die Betätigung der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms äußert sich nicht nur in der Ausbildung einer tetraedrischen Konfiguration, sondern auch in der Verringerung der effektiven Ladung des Metallatoms. So ist die effektive Ladung von Zink im Zinkoxid viermal kleiner als die dem Zink-Ion Zn^{2+} formal zugeschriebene effektive Ladung. Das steht nicht im Widerspruch zur möglichen Existenz solcher mehrfach geladener Anionen, wie SO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Die negative Ladung dieser Ionen ist auf alle Atome verteilt.

Die Bildung einer idealen Ionenbeziehung A^+B^- ist selbst bei den Halogeniden der Alkalimetalle nicht möglich. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des Kerns des Atoms A zwar klein, aber dennoch immer von 0 verschieden ist. Demnach unterscheiden sich die Komponenten A^+ und B^- solcher binärer Verbindungen von echten Ionen, die im freien Zustand auftreten.

Es sollen nun die Energieverhältnisse bei der Entstehung von Ionenkristallen erläutert werden. Viele Metalle reagieren mit Fluor oder Chlor unter Bildung fester Verbindungen, wobei große Wärmemengen frei werden. Obwohl die Wärmeentwicklung nicht das einzige Kriterium der chemischen Eigenschaften darstellt, kann sie bei analogen Reaktionen als guter Kennwert für den Prozeßverlauf dienen. Dabei muß bekannt sein, auf welche Weise ein Metall mit einem Nichtmetall in einen festen Ionenkristall übergeht. Die Bildung positiver Ionen aus Metallatomen erfordert eine Energiemenge, die sogar bei den Alkalimetallen die Elektronenaffinität der Halogene übersteigt. Die Ionisierungsenergie des Natriums zum Beispiel beträgt $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während die Elektronenaffinität des Fluors nur den Wert $349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht. Folglich kann die gewonnene Energie im Ergebnis der Anziehung der Elektronen an die Fluoratome die aufzuwendende Energie zur Umwandlung von Natriumatomen in Natrium-Ionen nicht kompensieren. Die scheinbar negative Bilanz wird jedoch durch den Energiegewinn bei der Entstehung des Kristallgitters zum großen Teil überdeckt. Diese Größe ist die Gitterenergie. Sie wird durch die Arbeit ausgedrückt, die zur Entfernung der Ionen im Kristall auf einen unendlich großen Abstand verrichtet werden muß (bezogen auf die relative Formelmass).

Die Bildungsenergie eines Gitters aus freien Ionen ist gleich der nötigen Energie zur Zerstörung des Gitters. Die Gitterenergie hat große Bedeutung. Sie bestimmt die Festigkeit der Kristalle, ihre Löslichkeit und andere Eigenschaften. Die Gitterenergie läßt sich sowohl experimentell ermitteln als auch theoretisch berechnen. Zur Auswertung der Experimente ist der *Born-Haber-Kreisprozeß* geeignet. Danach ergibt sich für die Bildung von Natriumfluorid folgendes Schema:



Der Übergang von festem metallischem Natrium $\text{Na}_{\text{krist.}}$ und gasförmigem Fluor $\text{F}_{2\text{gasf.}}$ (linker Teil des Schemas) in kristallines Natriumfluorid $\text{NaF}_{\text{krist.}}$ (rechter Teil des Schemas) ist auf zwei Wegen denkbar. Nach dem ersten Weg vollzieht sich der Übergang in folgenden Schritten:

- Zur Umwandlung des festen Natriums in den gasförmigen Aggregatzustand sind die Bindungen zwischen den Atomen im Kristall aufzubrechen, das heißt, es muß Sublimationsenergie S_{Na} aufgewendet werden ($108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Danach erfolgt die Ionisierung des Natriumatoms. Die dazu erforderliche Energie ($493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) wird im Schema durch I_{Na} ausgedrückt.
- Um Fluorid-Ionen zu erhalten, müssen zunächst die Bindungen in den Fluormolekülen aufgespalten werden. Das bedeutet Aufwendung der halben Dissoziationsenergie D_{F_2} ($79,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Dann vereinigen sich die Fluoratome mit den von den Natriumatomen abgegebenen Elektronen. Dabei wird die Energie der Elektronenaffinität E_{F} gewonnen ($349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Die Bildung des Natriumfluoridkristalls aus gasförmigen Ionen setzt Energie frei, die ihrem Betrag nach der Gitterenergie U_0 gleich ist.

Der zweite Weg besteht in der unmittelbaren Vereinigung von festem Natrium und gasförmigem Fluor zu kristallinem Natriumfluorid.



Die Reaktionsenthalpie dieses Vorganges ist gleich der Bildungsenthalpie des Natriumfluorids aus den Elementen und kann leicht gemessen werden. Sie beträgt $-568 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da in beiden betrachteten Wegen Ausgangs- und Endzustand übereinstimmen, ist nach dem Satz von Heß die Gesamtenergie des ersten Weges gleich der Reaktionsenthalpie des zweiten Weges, also gleich der Bildungsenthalpie von Natriumfluorid aus den Elementen. Folglich kann geschrieben werden:

$$-Q = +S_{\text{Na}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{F}_2} - E_{\text{F}} - U_0$$

Daraus ergibt sich:

$$U_0 = Q + S_{\text{Na}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{F}_2} - E_{\text{F}}$$

Alle Größen der rechten Seite dieser Gleichung können gemessen werden. Beim Einsetzen der absoluten Werte in die Gleichung läßt sich der Betrag für die Gitterenergie U_0 berechnen.

$$\begin{aligned} U_0 &= 568 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &\quad 79,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ U_0 &= 899,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Das Ergebnis steht in hinreichend guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert für die Gitterenergie U_0 (Tab. 6).

Kationen	Anionen			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	-1032	-840	-798	-734
Na ⁺	-906	-752	-734	-689
K ⁺	-810	-706	-677	-639
Rb ⁺	-775	-685	-660	-622
Cs ⁺	-742	-652	-631	-601
Mg ²⁺	-2880	-2487	-2421	-2311
Ca ²⁺	-2578	-2194	-2114	-2053
Sr ²⁺	-2434	-2097	-2061	-1952
Ba ²⁺	-2286	-1956	-1931	-1834

Tabelle 6 Gitterenergie einiger Salze in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Der Unterschied zwischen einem Kation und einem Anion im Kristall und einem unbegrenzten Kristall wird auch beim Vergleich der *Coulombschen* Anziehungskräfte in beiden Systemen deutlich. Die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Ladungen $\pm e$ des Kations und Anions ist $-\frac{e^2}{r}$. Im Kristall ist jedes Ion der Ladung $+e$ von einer bestimmten Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben.

Werden alle Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen Ionen im Kristall berücksichtigt, ergibt sich folgende Formel:

$$V = -A \frac{e^2}{r}$$

A ist die *Madelungsche* Konstante, r ist die kürzeste Entfernung zwischen Anion und Kation. Daraus wird die Neigung der entgegengesetzt geladenen Ionen zur Assoziation und zur Bildung von Kristallgittern mit hohen Koordinationszahlen verständlich.

Bei der Kristallbildung aus entgegengesetzt geladenen Ionen werden beträchtliche Energiemengen frei (Gitterbildungsenergie). Umgekehrt erfordert die Umwandlung eines Kristalls in den gasförmigen Zustand, die Sublimation, einen großen Energieaufwand. Im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen einzelnen Ionen ist der Ionencharakter im Kristall deutlicher ausgeprägt, es kommt eine fast vollständige räumliche Aufteilung der Ladungen zustande.

Der Kernabstand in Ionenkristallen wird gewöhnlich aus der Summe der Ionenradien ermittelt. Auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse sowie theoretischer Berechnungen ergeben sich für einfach und zweifach geladene Ionen in Ionenkristallen folgende Radien (Tab. 7).

Die Ionenradien sind in vielen Fällen nur als bedingt anzusehen, da sie in verschiedenen Verbindungen nur annähernd konstant bleiben. Außerdem kann die Ionenladung nur für einfach und zweifach geladene Ionen festgestellt werden, weil einfache Ionen mit größerer Ladung in Ionenkristallen nicht auftreten.

Ion	r	Ion	r	Ion	r
Li ⁺	0,068	H ⁻	0,208	Mg ²⁺	0,066
Na ⁺	0,097	F ⁻	0,133	Ca ²⁺	0,099
K ⁺	0,133	Cl ⁻	0,181	Sr ²⁺	0,112
Rb ⁺	0,147	Br ⁻	0,196	Ba ²⁺	0,134
Cs ⁺	0,167	I ⁻	0,216	Ra ²⁺	0,143
Fr ⁺	0,180				

Tabelle 7 Ionenradien in Kristallen in nm

Im Unterschied zur Atombindung hängt die Koordinationszahl in Ionenkristallen nicht von der Elektronenkonfiguration in den Atomen der betreffenden Elemente ab. Sie wird nur durch den Quotienten aus den Ionenradien bestimmt. So tritt bei einem Radienquotient $r_{\text{Kation}}:r_{\text{Anion}}$ von 0,41 bis 0,73 oktaedrische Koordination der Ionen auf und bei einem Radienquotienten von 0,73 bis 1,37 kubische Koordination.

In den Natriumchloridkristallen ist der Radienquotient von Natrium-Ionen (0,097 nm) und Chlorid-Ionen (0,181 nm) gleich 0,48, was der oktaedrischen Konfiguration entspricht. Diese Struktur ist sehr stabil und auch für viele Kristalle anderer Alkalihalogenide typisch (Abb. 24). Wenn jedoch die Radien weitgehend übereinstimmen, wie zum Beispiel im Zäsiumchloridkristall (0,167 nm und 0,181 nm), ist durch das einfache kubische Gitter die dichteste Packung der Ionen nicht mehr gewährleistet. Es entsteht dann eine raumzentrierte Struktur (Radienquotient gleich 0,91). In dieser Anordnung ist jedes Ion von der maximal möglichen Anzahl Ionen entgegengesetzter elektrischer Ladung umgeben. An Stelle der Koordinationszahl 6 (im Kristallgitter des Natriumchlorids) tritt hier die Koordinationszahl 8 auf. Diese Struktur ist zum Beispiel für Zäsiumbromid- und Zäsiumchloridkristalle charakteristisch (Abb. 25).

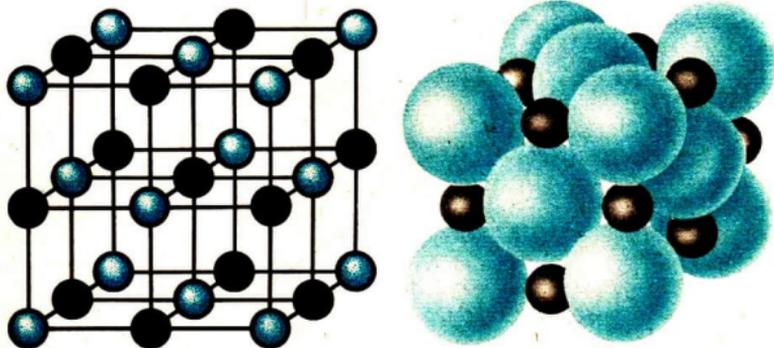


Abb. 24 Kristallgitter des Natriumchlorids
blaue Kugeln: Chlorid-Ionen
schwarze Kugeln: Natrium-Ionen

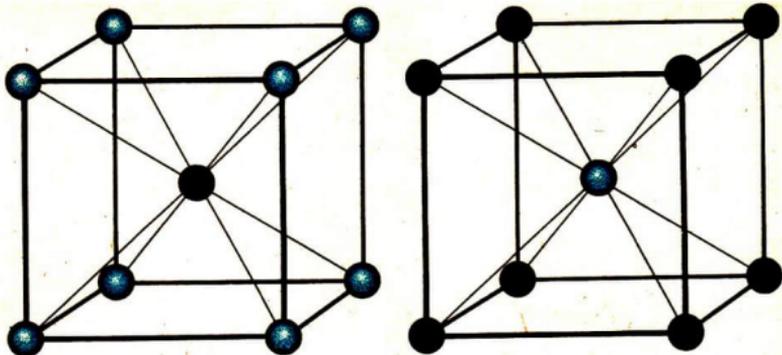


Abb. 25 Koordination
der Zäsium-Ionen und der Chlorid-Ionen im Kristallgitter des Zäsiumchlorids
blaue Kugeln: Chlorid-Ionen schwarze Kugeln: Zäsium-Ionen

Die Kristallstruktur einer Ionenverbindung wird im wesentlichen bestimmt durch

- das Zahlenverhältnis der entgegengesetzt geladenen Ionen,
- das Bestreben der Ionen gleicher Ladung, sich mit einer möglichst großen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen zu umgeben,
- die starke gegenseitige Abstoßung der Ionen bei Annäherung auf eine Entfernung, die kleiner als die Summe ihrer Radien ist,
- den Radienquotienten, von dem die Art der optimalen Packung abhängt. Diese Zusammenhänge wurden erstmals von *Goldschmidt* auf experimenteller Grundlage ermittelt.

11

Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung ist für die Wasserstoffverbindungen von Fluor, Sauerstoff und Stickstoff charakteristisch. Die Wasserstoffbrückenbindung ist vor allem elektrischer Natur. Ihre Entstehung wird dadurch begünstigt, daß in den genannten Verbindungen das Elektron des Wasserstoffatoms stark zum Atom des elektronegativen Elements hin verschoben ist. Das ruft bei Atomen des elektronegativen Elements eine effektive negative Ladung hervor und führt zur teilweisen Umwandlung des Wasserstoffatoms in ein Proton.

Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung ist unterschiedlich und gewöhnlich zwischen $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ veränderlich. Eine Ausnahme bilden die kristallinen Difluoride (zum Beispiel Kaliumhydrogenfluorid KHF_2), für die Werte von etwa $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt wurden.

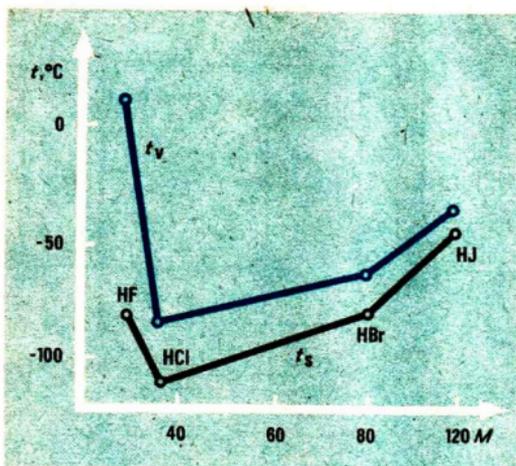
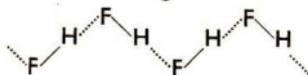


Abb. 26 Abhängigkeit der Schmelz- und Siedetemperaturen der Wasserstoffverbindungen der Elemente der VII. Hauptgruppe von der molaren Masse

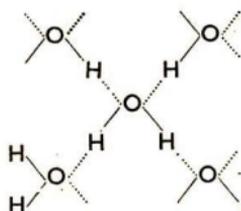
Obwohl die Bindungsenergie beträchtlich unter der für die Atombindung und Ionenbeziehung liegt (im allgemeinen $200 \dots 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ tiefer), reicht sie doch aus, bei normalen oder niedrigen Temperaturen eine merkliche Molekül-Assoziation hervorzurufen. So bildet Fluorwasserstoff im flüssigen und sogar im dampfförmigen Zustand polymere Ketten, in denen der Winkel H F H ungefähr 140° beträgt.



Wie aus der Bestimmung der Dampfdichte hervorgeht, entspricht die durchschnittliche Zusammensetzung von Fluorwasserstoff selbst in der Nähe der Siedetemperatur noch der Formel $(\text{HF})_4$.

Die Molekül-Assoziation bewirkt anomal hohe Schmelz- und Siedetemperaturen des Fluorwasserstoffs (Abb. 26). Durch die Existenz eines Dimers der Zusammensetzung H_2F_2 wird die Bildung von Hydrogensalzen des Typs KHF_2 und NaHF_2 erklärt. Die Tatsache, daß Fluorwasserstoffsäure im Unterschied zu Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure eine relativ schwache Säure darstellt ($K_D = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), läßt sich ebenfalls auf die Assoziation der Fluorwasserstoffmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindung zurückführen.

Verschiedene Eigenschaften des Wassers, wie die Dichteanomalie, anomal hohe Schmelz- und Siedetemperaturen sowie hohe Werte für Wärmekapazität und Verdampfungswärme, sind ebenfalls eine Folge des Auftretens der Wasserstoffbrückenbindung beziehungsweise der Molekül-Assoziation. Im Unterschied zum Fluorwasserstoff kann jedes Wassermolekül an der Ausbildung von 2 Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen. Jedes Sauerstoffatom ist demnach mit insgesamt 4 Wasserstoffatomen verbunden.



Die assoziierten Wassermoleküle bilden eine tetraedrische Struktur. Das Sauerstoffatom ist jeweils im Zentrum eines Tetraeders angeordnet, die Wasserstoffatome in dessen Ecken. Aus der Struktur des Eises ist die geringere Dichte des Eises im Vergleich zu flüssigem Wasser zu erklären (Abb. 27). Beim Schmelzen von Eis wird ein Teil der Wasserstoffbrückenbindung (etwa 15%) zerstört. Dadurch ist eine dichte Anordnung der Wassermoleküle möglich. Sie bedingt die Volumenkontraktion beim Schmelzen. Bei weiterem Temperaturanstieg sind zwei Vorgänge zu berücksichtigen, die Fortsetzung der Aufspaltung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie die verstärkte Wärmebewegung der Moleküle. Der erste Vorgang führt zur Volumenverringerng, zur Erhöhung der Dichte des Wassers, der zweite Vorgang bewirkt den umgekehrten Effekt. Bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur dominiert die Aufhebung von Wasserstoffbrückenbindungen, so daß die Dichte des Wassers anwächst. Oberhalb der Temperatur von 4 °C überwiegt der Einfluß der Wärmeausdehnung. Bei 4 °C durchläuft die Dichte des Wassers ein Maximum. Bei Zimmertemperatur

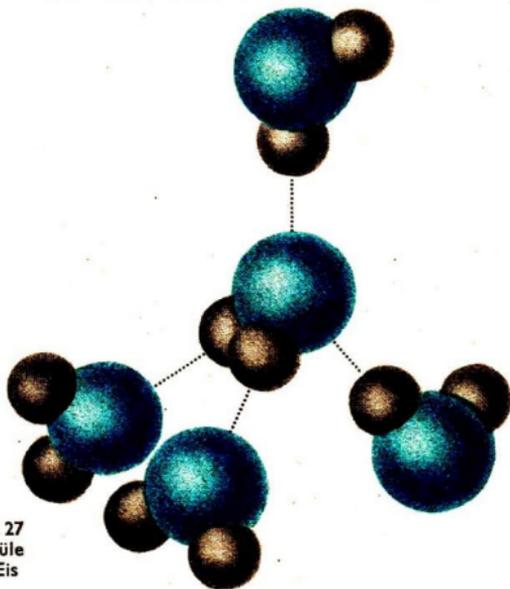
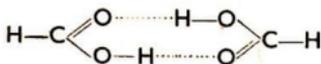


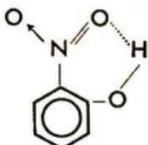
Abb. 27
Anordnung der Wassermoleküle
im Eis

sind in flüssigem Wasser noch etwa 50% aller Wasserstoffbrückenbindungen erhalten. Erst beim Übergang in Dampf werden die Wasserstoffbrückenbindungen vollständig zerstört.

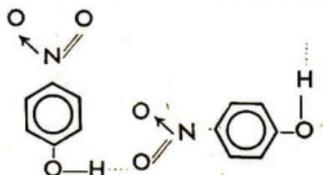
Die Wechselwirkung der Moleküle bei der Entstehung von Wasserstoffbrückenbindungen führt nicht immer zu polymeren Molekülaggregationen wie bei Fluorwasserstoff und Wasser. Bei den Karbonsäuren ist die Assoziation auf die Bildung dimerer Moleküle beschränkt. Ameisensäure (Methansäure) zum Beispiel tritt in Form eines Dimeren auf, das sogar beim Übergang in Dampf erhalten bleibt.



Für viele organische Stoffe ist die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen charakteristisch, die Teile ein und desselben Moleküls verbinden. Eine solche Bindung liegt beispielsweise im 1.2-Nitrophenolmolekül vor.



Im 1.4-Nitrophenolmolekül dagegen ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe vom Sauerstoffatom der Nitrogruppe so weit entfernt, daß eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung nicht entstehen kann. Hier kommt es zu einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung.



Darin ist auch der Grund dafür zu suchen, daß 1.4-Nitrophenol eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Molekülen aufweist als 1.2-Nitrophenol. Das äußert sich unter anderem in höherer Schmelztemperatur der 1.4-Verbindung (114 °C) gegenüber der 1.2-Verbindung (45 °C).

Am Schluß sei noch auf die große Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung in biochemischen Systemen hingewiesen. Nicht nur Wassermoleküle, sondern auch Moleküle von Eiweißen und Nukleinsäuren sind zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt.



**Behandlung der Grundlagen
der Theorie der chemischen Bindung
und der Struktur der Stoffe**

1

Behandlung der Elektronenkonfiguration der Atome

Als Grundlage für eine dauerhafte Aneignung von Kenntnissen über das Wesen der chemischen Bindung dienen Kenntnisse über die Elektronenkonfiguration der Atome. Deshalb muß sich die Beschreibung des Atombaus der Elemente nicht nur auf die kleinen, sondern auch auf die großen Perioden erstrecken. Es geht dabei nicht um die Ausweitung des Umfangs der Kenntnisse und die ausführliche Behandlung der Verbindungen der Elemente der großen Perioden, sondern vielmehr darum, daß bei der Besprechung der Arten der chemischen Bindung am Beispiel von Verbindungen der Elemente der kleinen Perioden auf die Verhältnisse in Verbindungen der Elemente der großen Perioden eingegangen werden kann.

Bei der Behandlung der Grundlagen des Atombaus der Elemente muß insbesondere die maximale Elektronenanzahl der einzelnen Elektronenschalen klar werden. Es ist zu zeigen, daß die maximale Elektronenanzahl der 1. Schale 2, der 2. Schale 8, der 3. Schale 18 und der 4. Schale 32 beträgt, daß sich die maximale Elektronenanzahl allgemein durch die Formel $2n^2$ ausdrücken läßt. Die Schüler können dadurch die Gesetzmäßigkeiten der Elementanordnung im Periodensystem als Ganzes erfassen.

Eine solche Darstellung des Periodensystems gewährleistet ein tiefes Verständnis für die Besonderheiten des Elektrons im Atom. Die Schüler müssen begreifen, daß sich das Elektron an einem beliebigen Punkt im Atom befinden kann. Die Wahrscheinlichkeit seines Aufenthalts in verschiedenen Bereichen des Raums ist jedoch nicht gleich groß. Das liegt darin begründet, daß das Elektron neben korpuskularen Eigenschaften (Teilcheneigenschaften) auch Welleneigenschaften hat. Das Elektron bildet eine Wolke um den Atomkern. Diese Wolke besitzt eine bestimmte Ladungsdichte, die mit wachsender Entfernung vom Atomkern abnimmt. Je fester das Elektron an den Atomkern gebunden ist, desto kleiner muß die Ausdehnung der Elektronenwolke und desto dichter muß ihre Ladungsverteilung sein.

Die Schüler sind über die Formen von Elektronenwolken zu informieren. Für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, ist eine kugelförmige Elektronenwolke charakteristisch. Wolken anderer Elektronen haben Formen, die an eine Hantel erinnern. Außer s- und p-Elektronen können in Atomen auch Elektronen auftreten, die Wolken mit komplizierterer räumlicher Verteilung bilden. Dazu gehören die d-Elektronen, deren Wolken fünf verschiedene räumliche Konfigurationen aufweisen.

Im Anschluß daran ist die Drehung des Elektrons um die eigene Achse zu erläutern. Elektronen gleicher Form, deren Spin antiparallel ist, fließen in eine Zweielektronenwolke derselben Form zusammen. Der Vorgang ist mit der Vereinigung zweier Kreisel vergleichbar, von denen sich der eine im Uhrzeigersinn bewegt und der andere entgegengesetzt dazu. Wenn ergänzt wird, daß nach dem Prinzip von *Pauli* in einem Atom nicht 2 Elektronen vorkommen können, die in allen Charakteristiken übereinstimmen, ist die Möglichkeit zur Begründung der maximalen Anzahl der Elektronen jeder Schale gegeben.

Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Niveaus sind Symbole geeignet. Danach werden die Elektronen als Pfeile in Kästchen angegeben. Jedes Kästchen kann nicht mehr als zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile enthalten.

Die Kenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten der Elektronenkonfiguration der Atome gestatten ein tiefes Erfassen des Periodensystems der Elemente. In der 1. Periode stehen Elemente, die in den Atomen 1s-Elektronen enthalten. Da die Elektronenzahl in dieser Schale nicht größer als 2 sein kann, beträgt auch die Anzahl der Elemente in dieser Periode 2. Bei den Elementen der 2. Periode ist die Auffüllung der 1. Schale in den Atomen abgeschlossen. Es erfolgt die Besetzung von 2s- und 2p-Orbitalen. Die Aufmerksamkeit der Schüler ist dabei auf folgende Zusammenhänge zu lenken:

Die Auffüllung einer Schale mit Elektronen beginnt stets mit einem s-Orbital. Nachdem in diesem Orbital zwei gepaarte Elektronen enthalten sind, wird mit der Auffüllung der p-Orbitale begonnen.

Bei der Auffüllung der p-Orbitale ordnen sich die hinzukommenden Elektronen zunächst so an, daß ihre Spins in die gleiche Richtung weisen. Erst wenn jedes Orbital einfach besetzt ist, kommt es zum Einbau des 2. Elektrons. Die Elektronenzahl der 2. Schale beträgt 8. Deshalb umfaßt die 2. Periode 8 Elemente. Die Außenschale des Stickstoffatoms zum Beispiel enthält 2 Elektronen im 2s-Orbital und 3 Elektronen in drei 2p-Orbitalen. Die hantelförmigen p-Orbitale sind längs der drei räumlichen Koordinatenachsen angeordnet und ragen mit ihren Enden aus der Peripherie des Atoms heraus (Abb. 28). Beim Neonatom sind sowohl beide 2s-Elektronen als auch alle sechs 2p-Elektronen gepaart. Es liegt eine stabile Elektronenkonfiguration aus 4 Zweielektronenwolken großer Elektronendichte vor.

Bei den Elementen der 3. Periode ist die vollständige Auffüllung der 3. Schale zu erwarten. Dem würde die Elektronenzahl $2 + 6 + 10 = 18$ entsprechen. Wenn jedoch die 3. Schale eine Außenschale ist, tritt eine Verzögerung in der Besetzung auf. Es werden zunächst nur 8 Elektronen ($2 + 6 = 8$) aufgenommen. Damit umfaßt diese Periode 8 Elemente.

Größere Schwierigkeiten bereitet es, den Schülern den Aufbau der 4. Periode zu erklären. Der Anfang ist der 3. Periode analog. Beim Kaliumatom tritt in der 4. Schale ein Elektron auf. Das nächste Element (Kalzium) besitzt 2 Elektronen in der Außenschale des Atoms. Beim Element mit der Ordnungszahl 21 (Skandium) wird der Aufbau der Außenschale im Atom unterbrochen und der Ausbau der 3. Schale fortgesetzt. Die Elektronenzahl, um die diese Schale vervollständigt wird, beträgt 10. Erst danach kommt es zur weiteren Auffüllung der 4. Schale bis auf 8 Elektronen. Die Elektronenauffüllung in den Atomen der Elemente in der 4. Periode läßt sich schematisch wie folgt zusammenfassen:

2 Elektronen in der 4. Schale (s-Elektronen)	+ 10 Elektronen in der 3. Schale (d-Elektronen)	+ 6 Elektronen in der 4. Schale (p-Elektronen)
--	---	--

Damit erreicht die 4. Periode die Anzahl von 18 Elementen. Für die Atome der Elemente in der 5. Periode ist eine analoge Elektronenauffüllung charakteristisch.

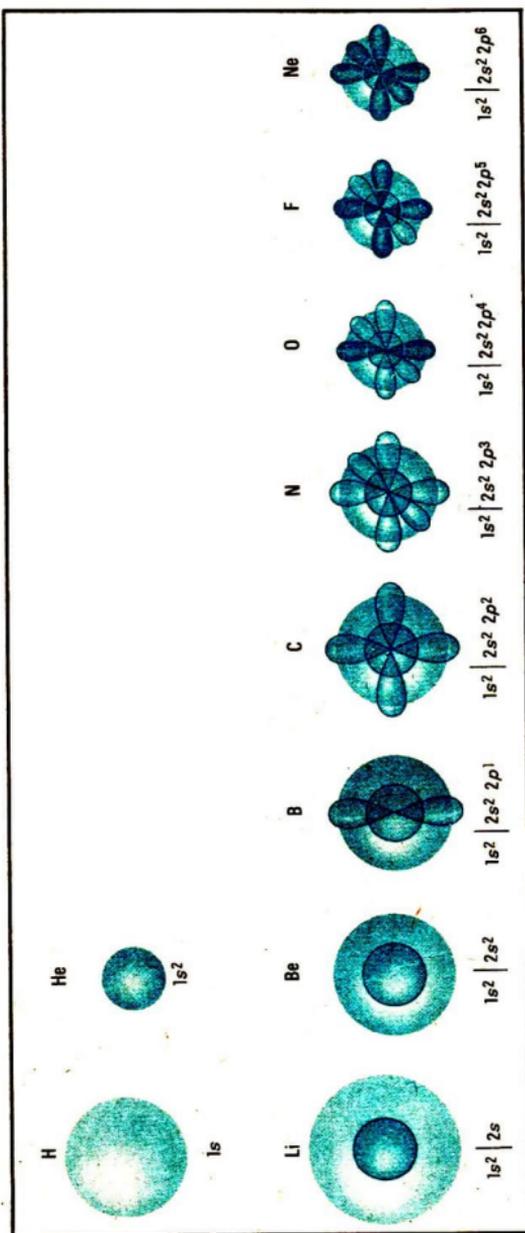


Abb. 28 Orbitalmodelle für die Atomhülle der Elemente in der 1. und 2. Periode des Periodensystems
 schwache Färbung: einfach besetzte s- oder p-Orbitale
 starke Färbung: doppelt besetzte s- oder p-Orbitale

Für ein tiefergehendes Verständnis des Periodensystems der Elemente ist auf die Elemente der 6. Periode einzugehen. Bei den Elementen der 6. Periode erfolgt nicht nur ein Ausbau der vorletzten Schale mit 10 Elektronen, sondern auch der drittletzten Schale beziehungsweise der 4. Schale vom Kern aus gesehen mit 14 Elektronen. Somit umfaßt diese Periode $2 + 10 + 14 + 6 = 32$ Elemente.

In bezug auf die Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden ergibt sich folgende Gesetzmäßigkeit:

- | | | |
|-------------------|-------------|-----------------|
| 1. Periode | 2 Elemente | $(2 \cdot 1^2)$ |
| 2. und 3. Periode | 8 Elemente | $(2 \cdot 2^2)$ |
| 4. und 5. Periode | 18 Elemente | $(2 \cdot 3^2)$ |
| 6. und 7. Periode | 32 Elemente | $(2 \cdot 4^2)$ |

Jede Periode beginnt mit einem Element, das in der Außenschale des Atoms 1 Elektron enthält, und wird durch ein Element mit 8 Elektronen in der Außenschale des Atoms abgeschlossen. Eine Ausnahme bildet die 1. Periode, an deren Schluß ein Element mit 2 Außenelektronen im Atom steht.

Aus einer derartigen Behandlung des Periodensystems der Elemente geht hervor, daß in den großen Perioden zwei Arten von Elementen anzutreffen sind:

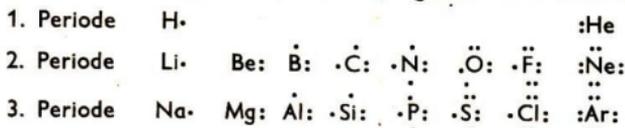
Zur ersten Art von Elementen gehören solche Elemente, die in der äußeren Schale der Atome bis 2 Elektronen enthalten (*s*-Elemente) und Elemente mit 3 bis 8 Außenelektronen in den Atomen (*p*-Elemente). Diese Elemente sind Hauptgruppenelemente. In jeder Periode mit Ausnahme der 1. Periode gibt es nicht mehr als acht solcher Elemente.

Die zweite Art von Elementen umfaßt solche Elemente, bei deren Atomen die Auffüllung der vorletzten Schale von 9 auf 18 Elektronen (4. bis 7. Periode) sowie außerdem der drittletzten Schale von 19 auf 32 Elektronen (6. und 7. Periode) erfolgt. Die Mehrzahl dieser Elemente hat 2 Außenelektronen im Atom. Es handelt sich um die Nebengruppenelemente. Ihre Anzahl beträgt in der 4. und 5. Periode je 10 Elemente (*d*-Elemente) und in der 6. und 7. Periode je 10 Elemente (*d*-Elemente) sowie je 14 Elemente (*f*-Elemente).

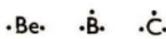
Wenn die Schüler mit den Formen der *s*- und *p*-Orbitale bekannt gemacht werden, dürften sie ohne größere Mühe die Darstellung der Elektronenverteilung in den Atomen durch die Kästchenschreibweise erfassen. Die Schüler werden auch das Aufbauprinzip des Periodensystems der Elemente unter Berücksichtigung der Elektronenkonfiguration in den Atomen begreifen (Abb. 29). Es ist nicht nötig, im Rahmen des Chemieunterrichts auf die Formen der *d*- und *f*-Orbitale einzugehen. Es genügt, das allgemeine Prinzip der Auffüllung der Schalen mit diesen Elektronen anzugeben und auf die komplizierten Formen der Orbitale hinzuweisen.

Die Behandlung der genannten Grundlagen des Atombaus der Elemente bereitet den Schülern keine besonderen Schwierigkeiten. Die Schüler erlangen Klarheit darüber, daß zur vollständigen Charakterisierung der Atome nicht nur die Elektronenanzahl der Außenschale, sondern auch die Verteilung der Außenelektronen auf die Orbitale, der Unterschied zwischen dem Energieniveau der betreffenden Elektronen sowie die Form der Orbitale und ihre räumliche Orientierung gehört.

Nach Einführung der Begriffe gepaartes und ungepaartes Elektron ist eine Veranschaulichung des Atombaus in folgender Form zweckmäßig:



Gepaarte Elektronen werden durch Doppelpunkte, ungepaarte Elektronen durch Einzelpunkte dargestellt. Diese Formeln stehen nicht im Widerspruch zu den weitergehenden Beschreibungen der Elektronenkonfiguration der Atome. Die vereinfachte Formel für die Besetzung der Außenschale des Boratoms zum Beispiel beinhaltet, daß die beiden s-Elektronen gepaart sind und das p-Elektron ungepaart ist. Bei der Anwendung dieser Formeln wird außerdem die Möglichkeit einer Vergrößerung der Anzahl der ungepaarten Elektronen durch Anregung der Beryllium-, Bor- und Kohlenstoffatome deutlich.



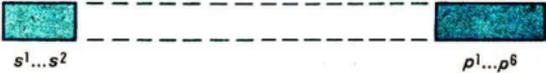
Periode	Auffüllung der Orbitale	Anzahl der Elemente
1	 s ¹ ...s ²	2
2	 s ¹ ...s ² p ¹ ...p ⁶	8
3	 s ¹ ...s ² p ¹ ...p ⁶	8
4	 s ¹ ...s ² d ¹ ...d ¹⁰ p ¹ ...p ⁶	18
5	 s ¹ ...s ² d ¹ ...d ¹⁰ p ¹ ...p ⁶	18
6	 s ¹ ...s ² d ¹ f ¹ ...f ¹⁴ d ² ...d ¹⁰ p ¹ ...p ⁶	32
7	 s ¹ ...s ² d ¹ f ¹ ...f ¹⁴ d ² ...d ¹⁰ p ¹ ...p ⁶	(32) 18

Abb. 29 Elektronenkonfiguration in den Atomen der Elemente verschiedener Perioden des Periodensystems

Den Schülern ist bekannt, daß die Anzahl der Außenelektronen der Elemente der 2. Periode nicht über 8 Elektronen beziehungsweise 4 Elektronenpaare hinausgehen kann. Deshalb werden die Elektronen als Punkte auf 4 Seiten des Elementsymbols angeordnet. Für die Atome der Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Fluor führt eine Umverteilung der Außenelektronen nicht zur Vergrößerung der Anzahl der ungepaarten Elektronen.



Behandlung der unpolaren Atombindung

Die Atombindung ist nicht nur für viele Elemente, sondern auch für die Mehrzahl der chemischen Verbindungen charakteristisch. Deshalb sollte die Behandlung der Theorie der chemischen Bindung mit dieser Bindungsart begonnen werden. Zu den einfachsten Molekülen mit Atombindung gehört das Wasserstoffmolekül. Die Schüler sollten danach gefragt werden, warum sich jeweils 2 Wasserstoffatome zu einem Molekül vereinigen und nicht als einzelne Atome auftreten. Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der Bildung von 1 mol Wasserstoff 431 kJ oder 103 kcal frei werden und folglich Wasserstoffmoleküle stabilere Gebilde als die Wasserstoffatome sind.

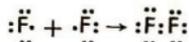
Wodurch erreicht das Wasserstoffmolekül die große Stabilität? Bei genügender Annäherung zweier Wasserstoffatome geht eine Überlappung ihrer Elektronenwolken vorstatten. Im Bereich zwischen den Atomkernen vergrößert sich infolge dieser Überlappung die Elektronendichte. Das ruft ein Anwachsen der Anziehungskräfte zwischen positiven und negativen Ladungen hervor. Das Anwachsen eben dieser Anziehungskräfte ist mit der Freisetzung einer beträchtlichen Energiemenge verbunden und führt zur Entstehung einer chemischen Bindung.



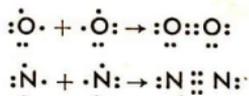
Das symmetrisch zu den beiden Atomkernen angeordnete Elektronenpaar weist zwischen den Atomkernen ein Gebiet erhöhter Dichte der Elektronenwolke auf.

Es sollten sich Überlegungen darüber anschließen, warum sich Heliumatome nicht zu einem zweiatomigen Molekül vereinigen. Nach diesen Beispielen kann zur Betrachtung der Bindungen zwischen den Atomen der Elemente der 2. Periode übergegangen werden. Bei der Begründung der großen Stabilität der Elektronenkonfiguration in Atomen der Edelgase ist zu berücksichtigen, daß alle Elektronen der Edelgasatome gepaart sind.

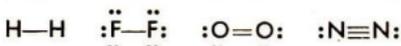
Die Atombindung im Fluormolekül entsteht durch Vereinigung der beiden ungepaarten Elektronen der Fluoratome:



Chemische Bindungen zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen kommen ebenfalls durch Vereinigung ungepaarter Elektronen zustande.



Die Verbindung von Atomen der Elemente zu zweiatomigen Molekülen geht also durch Zusammenschluß einzelner ungepaarter Elektronen vor sich. Im Ergebnis dieses Vorgangs hat jedes Atom eine stabile Elektronen-anordnung aus 2 Elektronen (im Wasserstoffmolekül) oder 8 Elektronen (in den Molekülen der anderen Elemente). Dabei sind die Atome in den Molekülen des Wasserstoffs und Fluors durch ein gemeinsames Elektronen-paar, in Sauerstoffmolekülen durch zwei und in Stickstoffmolekülen durch drei gemeinsame Elektronenpaare verbunden. Jedes bindende Elektronen-paar zwischen den Atomen kann durch einen Strich dargestellt werden.



Die Anzahl der gemeinsamen Elektronenpaare ist gleich der Anzahl der chemischen Bindungen. In Wasserstoff- und Fluormolekülen sind die Atome nur durch eine Einfachbindung verbunden. Die Bindung im Sauerstoffmolekül ist eine Doppelbindung. Schließlich sind die Atome im Stickstoffmolekül durch eine Dreifachbindung miteinander verknüpft.

Die Erklärung der Molekülstrukturen auf der Grundlage der Valenz-Bindungs-Methode spiegelt für Sauerstoff nicht alle Besonderheiten wider. Die Feststellung, im Sauerstoffmolekül seien die Atome durch eine Doppelbindung verbunden, muß in diesem Fall so verstanden werden, daß die Anzahl der Elektronen in bindenden Molekülorbitalen um 4 größer ist als die Anzahl der lockernden Elektronen. Das entspricht formal 2 Elektronen-paaren.

Eine weitaus vollkommener Methode zur Beschreibung der Molekülstruktur ist die Molekülorbital-Methode. Jedoch bereitet die Behandlung der Molekülorbital-Methode im Rahmen des Chemieunterrichts große Schwierigkeiten. Der Lehrer sollte aber im Unterricht deutlich auf die Grenzen der Valenz-Bindungs-Methode hinweisen.

Die Behandlung des Stickstoffmoleküls bietet die Möglichkeit, die Mehrfachbindung eingehender zu erläutern. Die Schüler sollten veranlaßt werden, die Anordnung der drei hantelförmigen p-Orbitale im Stickstoffatom schematisch darzustellen (Abb. 30) und dann die Entstehung eines Stickstoffmoleküls

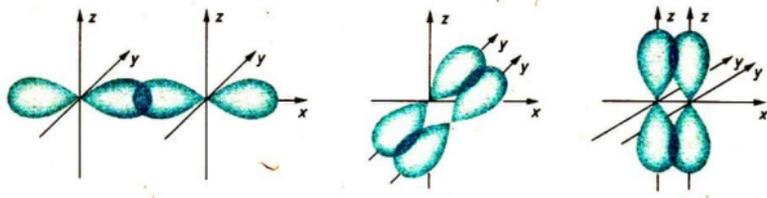
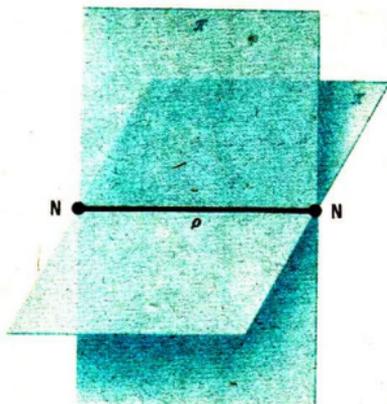


Abb. 30 Entstehung von Atombindungen durch Überlappung von p_x -, p_y - beziehungsweise p_z -Orbitalen

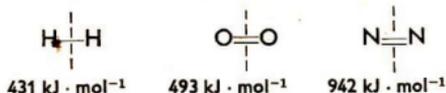
Abb. 31 Schematische Darstellung der σ -Bindung und der π -Bindungen im Stickstoffmolekül
 schwarze Gerade: σ -Bindung
 schwarze Punkte: Atomkerne
 blaue Ebenen: Überlappungsbereiche von p_y - und p_z -Elektronen



durch Überlappung der Orbitale zweier Stickstoffatome zu beschreiben. Die Veranschaulichung einer derartigen Überlappung kann auch nach einer schematischen Darstellung erfolgen (Abb. 31). Bei Annäherung der längs der x -Achse orientierten Orbitale kommt es zu einer Überlappung längs der Kernverbindungsline. Die Bindung ist eine σ -Bindung. Es wird hervorgehoben, daß eine derartige Bindung sowohl für das Wasserstoff- und das Fluormolekül als auch für alle anderen zweiatomigen Moleküle typisch ist, in denen Atome durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind. Es muß außerdem gesagt werden, daß die σ -Bindung aus ungepaarten s -Elektronen zweier Atome (s - s -Bindung) oder aus einem s -Elektron eines Atoms und einem p -Elektron des anderen Atoms (s - p -Bindung) sowie aus zwei p -Elektronen gleicher oder verschiedener Atome (p - p -Bindung) entsteht. Bei einer Überlappung der p -Orbitale längs der z -Achse ergeben sich zwei Überlappungsbereiche, die auf beiden Seiten der Kernverbindungsline angeordnet sind. Die Ebene durch die Koordinaten x und y ist Symmetrieebene der Überlappungsbereiche. Durch diese Ebene werden die Überlappungsbereiche in zwei gleiche Teile geteilt. Die Bindung ist eine π -Bindung. Bei Überlappung der p -Orbitale längs der y -Achse entsteht eine zweite π -Bindung, deren Symmetrieebene durch die Koordinaten y und x hindurchgeht. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die 3 Bindungen im Stickstoffmolekül nicht gleichwertig sind. Es liegen eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen vor.

π -Bindungen können nicht nur als Ergebnis der Überlappung zweier p -Orbitale entstehen, sondern auch durch Überlappung des p -Orbitals eines Atoms mit dem d -Orbital eines anderen Atoms (p - d -Bindung) sowie durch Überlappung zweier d -Orbitale (d - d -Bindung).

Nach der Erläuterung dieser Modellvorstellungen muß herausgearbeitet werden, daß die Atombindung ziemlich fest ist. Zur Aufspaltung aller Wasserstoffmoleküle in 1 mol Wasserstoff in Atome sind 431 kJ (103 kcal) nötig. Für Sauerstoff beträgt dieser Wert 493 kJ (118 kcal) und für Stickstoff 942 kJ (225 kcal).



Bei der Entstehung von Molekülen dieser Elemente aus Atomen wird also Energie frei. Diese Energiemenge gibt die Festigkeit der chemischen Bindung im Molekül an und trägt die Bezeichnung Bindungsenergie. Die Energie, die zur Zerstörung der chemischen Bindung im Molekül benötigt wird, ist die Dissoziationsenergie der Bindung. Sie ist dem Betrag nach gleich der Bindungsenergie, dem Vorzeichen nach dieser jedoch entgegengesetzt. Beide Größen beziehen sich auf 1 mol des Stoffes. Für Wasserstoff beträgt die molare Bindungsenergie $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Sauerstoff $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um die Bindungsenergie in einem einzelnen Molekül zu ermitteln; ist die molare Bindungsenergie durch die Loschmidtsche Konstante zu dividieren. Erste Vorstellungen über die Atombindung werden an Hand der Entstehung zweiatomiger Moleküle einiger Elemente (Wasserstoff, Fluor, Sauerstoff, Stickstoff) vermittelt. Zweiatomige Moleküle sind auch in den Elementen Chlor, Brom und Jod enthalten. Im Dampfzustand bestehen auch viele andere Elemente aus zweiatomigen Molekülen. So enthält beispielsweise Phosphordampf bei einer bestimmten Temperatur Phosphormoleküle P_2 , die analog den Stickstoffmolekülen N_2 gebaut sind. In Schwefeldämpfen treten Schwefelmoleküle S_2 auf, die ihrer Struktur nach den Sauerstoffmolekülen O_2 entsprechen. Hervorzuheben ist außerdem, daß die Atombindung auch für solche Nichtmetalle typisch ist, die bei gewöhnlichen Bedingungen entweder kompliziertere Moleküle oder Aggregationen aus einer Vielzahl von Atomen bilden. Dazu gehören unter anderem die Elemente Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, die bei Zimmertemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen.

3

Behandlung der polaren Atombindung

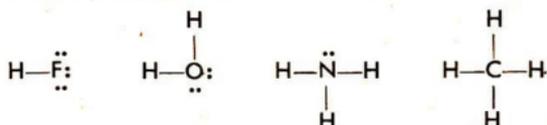
Als einfachstes Beispiel für die polare Atombindung kann die Bindung im Fluorwasserstoffmolekül dienen. Die Schüler kennen bereits die Symbole für die Wasserstoff- und Fluoratome:



Das einzige Elektron des Wasserstoffatoms tritt mit einem der 7 Außenelektronen des Fluoratoms — dem ungepaarten Elektron — zu einem neuen Elektronenpaar zusammen. Das Wasserstoff- und das Fluoratom erreichen infolgedessen stabile Elektronenkonfigurationen, eine Zweielektronen- und eine Achtelektronenkonfiguration. Diese Erklärung des Vorgangs ist für die Schüler verständlich. Gewisse Schwierigkeiten für die Schüler ergeben sich aus der Anordnung des bindenden Elektronenpaares in bezug auf die Atomkerne oder aus der unsymmetrischen Form der gemeinsamen Elek-

Aus den behandelten Beispielen ergeben sich einige Schlußfolgerungen. Die Vereinigung von Atomen zu Molekülen kann durch Bildung gemeinsamer Elektronenpaare erfolgen, die in Richtung eines Atoms verschoben sind. Diese Verschiebung des Elektronenpaares wird gewöhnlich in den Formeln nicht zum Ausdruck gebracht. Der Grad der Verschiebung des bindenden Elektronenpaares hängt von den Eigenschaften des Nichtmetalls ab. Je weniger deutlich die nichtmetallischen Eigenschaften des Elements ausgeprägt sind, desto geringer ist die Verschiebung. So ist in der Reihe der Wasserstoffverbindungen Fluorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan die größte Verschiebung des bindenden Elektronenpaares in den Molekülen der Fluorverbindung und die geringste Verschiebung in den Molekülen der Kohlenstoffverbindung vorhanden.

In den Molekülen der genannten Verbindungen liegen polare Atombindungen vor. Die bindenden Elektronenpaare werden in den Formeln der Verbindungen durch Striche angegeben.



Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die Fluor-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome von 4 Elektronenpaaren (8 Elektronen) umgeben sind und das Wasserstoffatom dagegen nur von 1 Elektronenpaar, das etwas in Richtung des anderen Nichtmetallatoms verschoben ist.

Von den 4 Elektronenpaaren, die das jeweilige Nichtmetallatom in den Verbindungen umgeben, sind beim Fluoratom 3 Elektronenpaare einsam. Nur 1 Elektronenpaar ist gemeinsames, bindendes Elektronenpaar. Das Sauerstoffatom besitzt im Wassermolekül zwei einsame und zwei gemeinsame Elektronenpaare. Im Ammoniakmolekül hat das Stickstoffatom ein einsames Elektronenpaar und drei gemeinsame Elektronenpaare. Das Kohlenstoffatom im Methanmolekül schließlich weist vier gemeinsame Elektronenpaare auf. Einsame Elektronenpaare sind beim Kohlenstoffatom nicht vorhanden.

Die Behandlung der polaren Atombindung kann durch ausführliche Angaben zur Überlappung von Orbitalen verschiedener Atome ergänzt werden. Die Erläuterungen müßten im Anschluß an die Erklärung der chemischen Bindung im Fluorwasserstoffmolekül als Folge der Überlappung des s-Orbitals des Wasserstoffatoms mit dem p-Orbital des Fluoratoms erfolgen (Abb. 32).

In Molekülen mit unpolarer Atombindung sind symmetrische Molekülorbitale enthalten, welche die Kerne beider Atome umgeben. In Molekülen mit polarer Atombindung ist das Molekülorbital zur Seite eines Atoms hin aus-

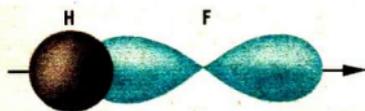
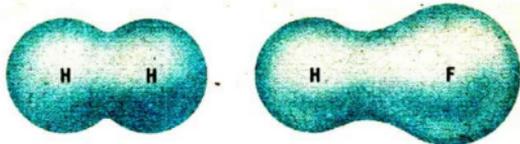
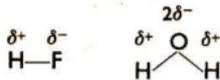


Abb. 32 Entstehung einer s-p-σ-Bindung im Fluorwasserstoffmolekül durch Überlappung eines s-Orbitals und eines p-Orbitals

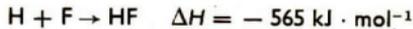
Abb. 33 Formen der Molekülorbitale vom Wasserstoffmolekül und vom Fluorwasserstoffmolekül



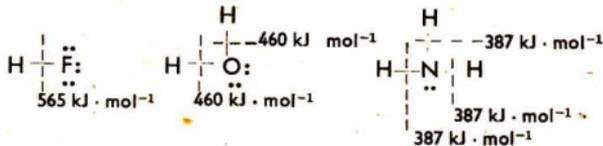
gezogen (Abb. 33). Die auftretende Verschiebung wird gelegentlich über den Elementensymbolen angegeben:



Die Stabilität der polaren Atombindung läßt sich mit Hilfe der betreffenden Bindungsenergie erklären. Zur Aufspaltung aller Bindungen zwischen den Wasserstoff- und Fluoratomen in 1 mol Fluorwasserstoff sind 565 kJ erforderlich. Bei der Bildung von 1 mol Fluorwasserstoff aus Atomen werden also 565 kJ frei.



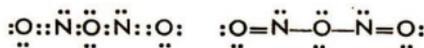
Die Bindungsenergie einer Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung im Wassermolekül beträgt für 1 mol Wasser 460 kJ und einer Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Ammoniakmolekül für 1 mol Ammoniak 387 kJ. Die angeführten molaren Bindungsenergien lassen sich in folgender Form veranschaulichen:



Die Festigkeit der polaren Atombindung in den Molekülen fällt demnach von Fluorwasserstoff HF über Wasser H₂O nach Ammoniak NH₃. Bei der Behandlung der polaren Atombindung in Molekülen der Sauerstoffverbindungen sollte das Kohlendioxidmolekül im Mittelpunkt stehen.



Das Kohlenstoffatom ist von vier gemeinsamen Elektronenpaaren umgeben. Den Schülern muß klar werden, daß die Anzahl der chemischen Bindungen eines Atoms mit einem anderen Atom beziehungsweise mit anderen Atomen mit der Anzahl der gemeinsamen Elektronenpaare übereinstimmt. Die Schüler können auch veranlaßt werden, die Formel des Moleküls von Distickstofftrioxid N₂O₃ in ausführlicher und vereinfachter Form zu entwickeln.

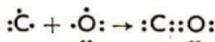


4

Behandlung der koordinativen Bindung

Eine große Anzahl von Bindungen entsteht nach dem Donator-Akzeptor-Mechanismus. Deshalb müssen den Schülern im Rahmen der Behandlung von Grundlagen der chemischen Bindung elementare Vorstellungen über den Mechanismus der Entstehung dieser Bindung vermittelt werden. Das kann am Beispiel des Kohlenmonoxids CO geschehen. Dabei ist zu beachten, daß in diesem Fall die Valenz-Bindungs-Methode kein vollständiges, alle Eigenschaften charakterisierendes Bild ergibt, daß hier die Molekülorbital-Methode vollkommenere Schlüsse zuläßt.

Wenn die beiden ungepaarten Elektronen des Kohlenstoffatoms im Grundzustand gemeinsame Elektronenpaare mit den zwei ungepaarten Elektronen eines Sauerstoffatoms bilden, umgeben das Kohlenstoffatom 6 und das Sauerstoffatom 8 Elektronen.



Folglich erreicht das Kohlenstoffatom hier keine stabile Elektronenkonfiguration. Nur wenn ein einsames Elektronenpaar des Sauerstoffatoms zu einem gemeinsamen Elektronenpaar wird, erhalten beide Atome eine stabile Elektronenanordnung (Oktett).



Nach dieser Formel sind das Kohlenstoffatom und das Sauerstoffatom im Kohlenmonoxidmolekül durch drei chemische Bindungen miteinander verknüpft. Zwei der drei gemeinsamen Elektronenpaare entstehen aus Elektronen beider Atome. Das dritte Elektronenpaar gehörte vorher dem Sauerstoffatom allein.

Das Sauerstoffatom ist Donator eines Elektronenpaares für das Kohlenstoffatom, und das Kohlenstoffatom ist Akzeptor des Elektronenpaares. Diese chemische Bindung, die durch ein einsames Elektronenpaar eines der Atome entsteht, hat die Bezeichnung Donator-Akzeptor-Bindung. Sie heißt auch koordinative Bindung. Im Kohlenmonoxidmolekül ist das Kohlenstoffatom demnach durch zwei polare Atombindungen und eine koordinative Bindung mit dem Sauerstoffatom verbunden. Die koordinative Bindung wird als Pfeil gekennzeichnet, der vom Donator zum Akzeptor weist.



Die Aufmerksamkeit der Schüler kann auf eine gewisse Analogie zwischen der Struktur des Kohlenmonoxidmoleküls und der Struktur des Stickstoffmoleküls gelenkt werden. In den Außenschalen der Atome beider Moleküle befinden sich insgesamt 10 Elektronen. In beiden Molekülen liegt eine Dreifachbindung vor. Die Energie für die Aufspaltung aller Bindungen in 1 mol Kohlenmonoxid beträgt $1070 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($256 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Es ist zu beachten, daß sich die koordinative Bindung von der Atombindung nur dem Bildungsmechanismus nach, aber nicht hinsichtlich der Eigenschaften unterscheidet. Alle 4 Bindungen im Ammonium-Ion NH_4^+ sind gleich-

artig, ungeachtet dessen, daß drei davon nach dem Austauschmechanismus und die vierte nach dem Donator-Akzeptor-Mechanismus entstehen. Diese Betrachtungen zur koordinativen Bindung müssen natürlich erweitert werden. Das gilt zum Beispiel für die Entstehung des Hydronium-Ions beim Lösen von Säuren in Wasser oder für die Hydratation der Ionen einiger Metalle, die unter anderem beim Lösen von Salzen in Wasser vor sich geht. Auch die Behandlung der Eigenschaften des Ammoniaks (Entstehung des Ammonium-Ions) gehört dazu.

Die Schüler sollen erkennen, daß chemische Bindungen nicht nur durch Vereinigung von Elektronen beider Atome, sondern auch durch einsame Elektronenpaare nur eines Atoms zustande kommen können. Deshalb vermag zum Beispiel das Stickstoffatom, das auf Grund seiner drei ungepaarten Elektronen drei Bindungen mit Wasserstoffatomen eingeht, noch eine vierte Bindung mit einem Teilchen (Molekül, Ion) zu bilden, das Elektronenmangel aufweist. Diese elementaren Vorstellungen fördern auch das Verständnis dafür, daß Stickstoffatome ebenso wie die Atome der anderen Elemente der 2. Periode des Periodensystems nicht mehr als 4 Atombindungen eingehen können. In der Außenschale der Atome dieser Elemente existieren nur 4 Valenzorbitale.

5

Behandlung der Gerichtetheit chemischer Bindungen

Bei der Behandlung der Atombindung ist es erforderlich, die Aufmerksamkeit der Schüler auf folgende Besonderheiten zu lenken:

1. Die Atombindung wurde am Beispiel der Moleküle solcher Elemente und Verbindungen der Elemente der 2. Periode betrachtet, die bei Zimmertemperatur gasförmig sind. Atombindungen liegen in Molekülen einiger elementarer Stoffe, in Molekülen von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle, in Molekülen einiger Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle sowie einer Reihe von Verbindungen der Nichtmetalle untereinander vor.

2. Die Vorstellungen über den Mechanismus der Entstehung einer chemischen Bindung dürfen nicht ohne weiteres auf alle Nichtmetallverbindungen der Elemente der 3. und 4. und der folgenden Perioden übertragen werden, weil die betreffenden Moleküle in einzelnen Fällen komplizierter sind als sich das mit Hilfe gewöhnlicher Formeln wiedergeben läßt und in anderen Fällen diese Stoffe überhaupt keine Molekülstruktur besitzen. Außerdem führt das Auftreten unbesetzter *d*-Orbitale bei den Atomen der Elemente dieser Perioden zu Besonderheiten bei der Ausbildung von Bindungen mit Atomen anderer Elemente, die im Chemieunterricht nicht zu behandeln sind.

Für viele Verbindungen reichen Angaben darüber aus, welche Art der chemischen Bindung vorliegt und in Richtung welchen Atoms das Elektronenpaar verschoben ist. Das gilt nicht nur für Verbindungen aus zwei Nichtmetallen, sondern auch für Metallverbindungen (Oxide, Halogenide, Sulfide). Die Verwendung von Strukturformeln für diese Stoffe kann nicht als

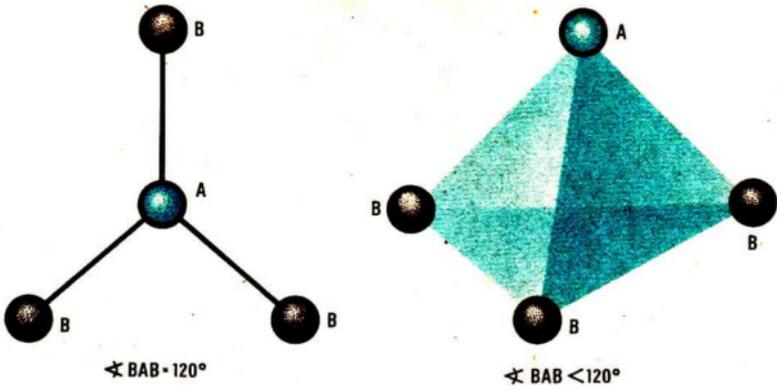


Abb. 34 Flächenform und Pyramidenform von Molekülen der Zusammensetzung AB_3

zweckmäßig angesehen werden. Die Strukturformeln stehen im Widerspruch zur tatsächlichen Struktur dieser Stoffe.

3. Die Strukturformeln der Moleküle spiegeln die Anordnung der Atome zueinander nur für zweiatomige, lineare Moleküle, wie Moleküle von Wasserstoff, Fluor, Chlor, Stickstoff, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, richtig wider. Für andere Moleküle sind verschiedene Konfigurationen möglich. Dreiatomige Moleküle können eine lineare (Kohlendioxid, Kohlendisulfid) oder eine nichtlineare Form (Wasser, Schwefeldioxid) haben. Ein vieratomiges Molekül kann entweder eine ebene oder eine pyramidale Form aufweisen (Abb. 34). Die Flächenform ist beispielsweise für das Schwefeltrioxidmolekül charakteristisch. Pyramidenform haben Ammoniakmoleküle und Moleküle von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff. Auch für das Phosphormolekül P_4 trifft diese Form zu. Moleküle des Typs AB_4 haben meistens eine tetraedrische Form (Abb. 35).

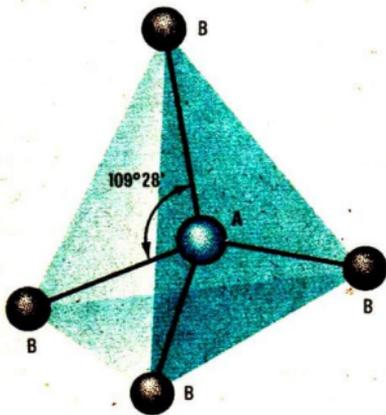


Abb. 35 Tetraederstruktur eines Moleküls der Zusammensetzung AB_4

Für die Vermittlung von Kenntnissen über Molekülstrukturen und die Entwicklung des räumlichen Vorstellungsvermögens ist der Einsatz von Modellen angebracht. Damit aber nicht die Vorstellung entsteht, die Atome seien Kugeln, die in den Molekülen an Stangen befestigt sind, müssen die Schüler bei der Demonstration von Modellen auf die begrenzte Aussagekraft von Modellen hingewiesen werden. Neben einfachen Modellen ist die Verwendung auch solcher Modelle nützlich, welche die Überlappung von Orbitalen der Atome und ihre gegenseitige Anordnung im Molekül darstellen (Abb. 36). Auf eine Erklärung der Molekülstruktur kann am Beispiel der Entstehung der chemischen Bindung im Wassermolekül eingegangen werden. Dabei sollte nicht begründet werden, warum der Valenzwinkel größer als 90° ist. Es genügt ein Hinweis darauf, daß das Molekül etwas qualitativ Neues im Vergleich zu den Ausgangsatomen ist.

4. In Abhängigkeit von der räumlichen Konfiguration und vom Grad der Polarität der Bindung kann die Verteilung der elektrischen Ladungen (der Kerne und der Elektronen) im Molekül symmetrisch und unsymmetrisch sein. Liegt symmetrische Anordnung vor, fallen die Zentren der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte zusammen. Solche Moleküle sind unpolare Moleküle. Bei unsymmetrischer Anordnung fallen die Ladungsschwerpunkte nicht zusammen. In diesem Fall liegen polare Moleküle vor. Treten in einem Molekül polare Bindungen auf, kann das Molekül polar (Wasser) oder unpolar (Kohlendioxid) sein.

Der Einfluß der räumlichen Anordnung der Atome und der Polarität der Bindung auf die Molekülsymmetrie läßt sich durch verschiedene Darstellungen ausdrücken (Abb. 37). Für die ersten 3 Moleküle fallen die Zentren der

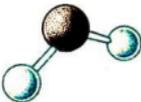
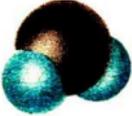
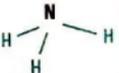
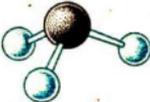
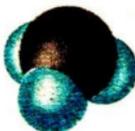
Bezeichnung	Molekülformel	Strukturformel	Molekülmodelle
Wasserstoff	H_2	$H - H$	 
Wasser	H_2O		 
Ammoniak	NH_3		 

Abb. 36 Verschiedene Darstellungsformen der Moleküle einiger Stoffe

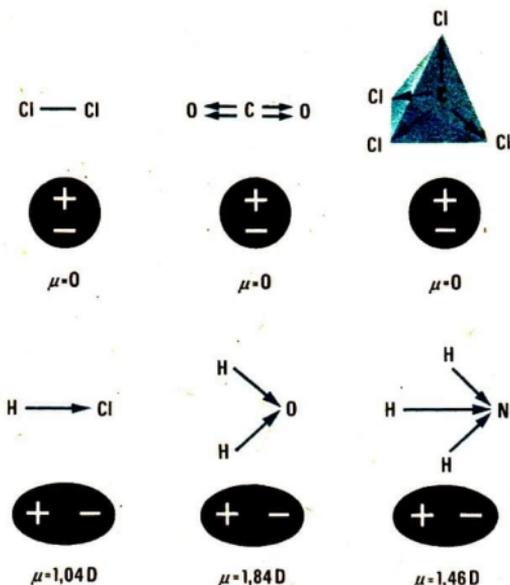


Abb. 37 Einfluß der räumlichen Anordnung der Atome und der Polarität der Atombindungen auf die Molekülsymmetrie
oben: unpolare Moleküle
unten: polare Moleküle

positiven und negativen Ladungsschwerpunkte zusammen, die betreffenden Moleküle sind unpolare. Aus den drei folgenden Darstellungen geht eine ungleichmäßige Verteilung der Ladungen in den Molekülen hervor. Die Zentren der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte fallen hier nicht zusammen. Es handelt sich um polare Moleküle.

Aus den angeführten Darstellungen wird deutlich, daß alle zweiatomigen Moleküle der Zusammensetzung AB polar sind. Die Polarität der Moleküle der Zusammensetzung AB_2 und AB_3 hängt vom Vorhandensein einsamer Elektronenpaare beim Atom A ab. Aus der Formel, in der die Verteilung der Elektronen der Außenschale angegeben wird, ist eine Voraussage möglich, ob das betreffende Molekül polar oder unpolar ist. Im Kohlendioxidmolekül zum Beispiel hat das Kohlenstoffatom keine einsamen Elektronenpaare (unpolares Molekül). Im Wassermolekül besitzt das Sauerstoffatom zwei einsame Elektronenpaare (polares Molekül). Auch das Stickstoffatom im Ammoniakmolekül verfügt über ein einsames Elektronenpaar (polares Molekül). Wenn die Schüler dann die Formel für Schwefeltrioxid aufstellen, können sie selbst auf das Fehlen eines polaren Moleküls schließen. Im Tetrachlormethanmolekül ist das Kohlenstoffatom durch 4 Elektronenpaare mit 4 Chloratomen verbunden. Da einsame Elektronenpaare beim Kohlenstoffatom im Tetrachlormethanmolekül CCl_4 nicht vorkommen, handelt es sich um ein unpolares Molekül.

Eine dauerhafte Aneignung der erörterten Probleme erfordert Übungen zur Entwicklung von Fähigkeiten und des Denkens der Schüler bei der Erledigung selbständiger Arbeiten. Es sind solche Beispiele auszuwählen, die

gleichzeitig die bewußte Aneignung im Unterricht verbessern und nicht im Widerspruch zur Wissenschaft stehen. In die Übungen sollten eingeschlossen sein: .

1. Aufstellen von Formeln für die Molekülstruktur von Elementen wie Fluor (gasf.), Chlor (gasf.), Brom (dampf.), Jod (dampf.) und von Verbindungen wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Methan, Tetrafluormethan, Tetrachlormethan, Kohlendioxid, Kohlendisulfid
2. Bestimmung der Richtung für die Verschiebung der bindenden Elektronenpaare in Molekülen dieser Verbindungen
3. Bestimmung der Anzahl der chemischen Bindungen zwischen den Atomen im Molekül
4. Bestimmung der Polarität eines Moleküls bei gegebener Molekülstruktur oder Bestimmung der Molekülstruktur auf der Grundlage der Strukturformel



Behandlung der Ionenbeziehung

Die Erläuterung der Ionenbeziehung bildet den Abschluß einer ersten Etappe der Vermittlung von Wissen über die chemische Bindung.

Die Bildung einer Verbindung mit Ionenbeziehung läßt sich am Beispiel der Wechselwirkung von Natrium mit Fluor beschreiben. Der Atombau dieser Elemente könnte zu der Vermutung führen, daß bei hinreichender Annäherung der Atome eine Vereinigung der ungepaarten Elektronen und damit die Entstehung von neuen Elektronenpaaren durch Überlappung der einfach besetzten Orbitale der Natrium- und Fluoratome zu stabilen Molekülorbitalen vor sich geht. Da sich die beiden Atome ihrem Wesen nach voneinander unterscheiden, ist die Bindung im Natriumfluorid äußerst polar. Im Natriumfluorid müssen zwei Arten geladener Teilchen angenommen werden. Diese qualitativ neuen Teilchen entstehen im Ergebnis einer extremen Verschiebung eines Elektrons vom Metall- zum Nichtmetallatom. Geben Metallatome Elektronen ab, entstehen positiv geladene Ionen. Typische Nichtmetallatome nehmen Elektronen auf und wandeln sich dadurch in negativ geladene Ionen um. Im gasförmigen Zustand bilden sich so aus Atomen typischer Metalle und Nichtmetalle Paare oder Gruppen aus entgegengesetzt geladenen Ionen, die durch elektrische Anziehungskräfte zusammengehalten werden.



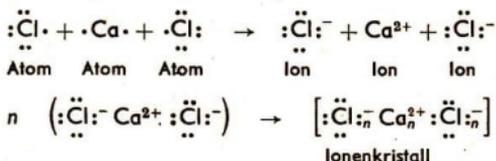
Solche „Ionenpaare“ können nur bei hohen Temperaturen im Dampfzustand existieren. Sie sind charakteristisch für dampfförmiges Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Zäsiumchlorid und einige andere Verbindungen.

Die Schüler wissen, daß es sich bei diesen Verbindungen bei Zimmertemperatur um feste kristalline Stoffe handelt. Es bietet sich deshalb an dieser Stelle an, die Kristallstruktur dieser Stoffe zu beschreiben. Der Lehrer erläutert, daß bei Herabsetzung der Temperatur ein Zusammenschluß der Ionenpaare mit einer bestimmten Orientierung der Ionen zueinander vor sich geht, daß es zur Ausbildung einer geometrisch regelmäßigen Struktur, dem Ionengitter, kommt. Auch ein Natriumchloridkristall zum Beispiel stellt die Vereinigung einer großen Anzahl von Ionen dar. Jedes Natrium-Ion ist dabei von 6 Chlorid-Ionen umgeben und jedes Chlorid-Ion von 6 Natrium-Ionen. Die Formeln dieser Verbindungen mit Ionenbeziehungen müßten daher lauten: $\text{Na}_n^+\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n^+\text{Cl}_n^-$.

Anschauliche Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Ionen vermittelt das Kristallgittermodell des Natriumchlorids. Ein solches Modell kann auch von Schülern aus Plastilin angefertigt werden. Neben diesen sogenannten leeren Modellen ist die Verwendung eines Modells angebracht, das die dichte Packung der Ionen im Natriumchloridkristall wiedergibt (↗ Abb. 24, S. 52). Der Einsatz von Modellen trägt zur Vertiefung der Einsicht bei, daß die genannten Stoffe durch Anhäufung einer großen Anzahl von Ionen zu Kristallen entstehen.

Die Schüler sollen erkennen, daß die Ionenbeziehung am stärksten in den Verbindungen ausgeprägt ist, die aus typischen Metallen und Nichtmetallen gebildet werden. Dabei ist zu ergänzen, daß die Ionenbeziehung auch in festen Hydroxiden der typischen Metalle vorkommt (Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Zäsiumhydroxid). Zu den Ionenverbindungen gehören auch viele Salze sauerstoffhaltiger Säuren. Das Kristallgitter dieser Salze besteht aus positiven Metall-Ionen und negativ geladenen Säurerest-Ionen. Im Kaliumnitratkristall sind positive Kalium-Ionen und negative Nitrat-Ionen enthalten. Im Bariumkarbonatkristall befinden sich positive Barium-Ionen und negative Karbonat-Ionen. Das Kristallgitter des Kalziumsulfats besteht aus gesetzmäßig angeordneten Kalzium-Ionen und Sulfat-Ionen.

Die Formeln für Ionenverbindungen lassen sich auch in Reaktionsgleichungen anwenden. Als Beispiel sei die Bildung von Kalziumchlorid angeführt:



Ein kurzes Eingehen auf die chemische Bindung in Salzen erweist sich aus dem Grunde als nötig, weil die Schüler zu Beginn des Chemieunterrichts mehr oder weniger ausführlich mit den Eigenschaften der Verbindungen dieser Stoffklasse bekannt gemacht worden sind. Auch ist dadurch ein tiefes Erfassen der Ionentheorie der Lösungen möglich. Ihre Behandlung

führt zur Erweiterung der Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften der Salze. Schließlich muß daran gedacht werden, daß die Schüler bei der Behandlung des Periodensystems der Elemente die Kenntnisse über die chemische Bindung in Salzen anwenden müssen.

Zum Schluß sollte noch auf die Festigkeit der Ionenbeziehung eingegangen und darauf hingewiesen werden, daß bei der Kristallbildung von Ionenverbindungen beträchtliche Energiemengen entstehen, die bei der Zerstörung der Ionengitter entsprechend aufzuwenden sind. So erfordert die Umwandlung des Natriumchlorids in einzelne Ionen eine molare Dissoziationsenergie von $752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die molare Dissoziationsenergie für die Aufspaltung der Bindungen im Kalziumfluorid CaF_2 beträgt $2578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7

Behandlung der Metallbindung

Eine kurze Beschreibung der Metallbindung ist im Chemieunterricht zweckmäßig, um bei den Schülern geschlossene Vorstellungen über die wichtigsten Arten der chemischen Bindung zu schaffen. Dadurch wird eine systematische Behandlung des Periodensystems der Elemente, eine umfassende Anwendung des erworbenen Wissens bei der Wertung von Fakten sowie eine stufenweise Entwicklung von Aussagen über die Theorie der chemischen Bindung und über die Gesetzmäßigkeiten der chemischen Reaktion ermöglicht.

Bei der Behandlung der chemischen Bindung in Metallen kann der Chemielehrer davon ausgehen, daß Metallatome in der äußeren Schale eine kleine Anzahl von Elektronen (im allgemeinen bis 3 Elektronen) und noch weniger ungepaarte Elektronen enthalten. Die Verbindung zweier Atome durch Vereinigung dieser Elektronen kann nicht zu einer stabilen Konfiguration wie in Nichtmetallmolekülen führen. In Lithiumdämpfen zum Beispiel existieren Moleküle der Zusammensetzung Li_2 mit der Formel $\text{Li}:\text{Li}$. Im Molekül Li_2 wird keine stabile Achtelektronenkonfiguration erreicht. Die Festigkeit einer solchen Bindung ist deshalb auch wesentlich geringer als beispielsweise die Bindung in einem Wasserstoffmolekül. Die aufzuwendende Energie zur Aufspaltung der Bindung im Molekül Li_2 beträgt für 1 mol Lithium Li_2 108 kJ , dagegen 431 kJ für die Aufspaltung aller Bindungen eines Mols Wasserstoff.

Zur Bildung einer stabilen Elektronenkonfiguration ist die Vereinigung einer größeren Anzahl von Elektronen erforderlich. Das bedingt eine größere Anzahl von Atomen. Infolge ihrer geringen Masse sind die Elektronen relativ leicht verschiebbar. Das Elektron bildet mit einem Ion für kurze Zeit ein Atom, um dann erneut zur „kollektiven“ Benutzung abgegeben zu werden, wobei das Atom sich wieder in ein Ion umwandelt. Im folgenden Moment wird ein Atom aus einem anderen Metall-Ion und einem anderen Elektron gebildet. Ein derartiges Bild liegt in Metallkristallen vor, die aus Atomen, Ionen und „halbfreien“ Elektronen bestehen (Abb. 38). Zwischen den Atomen eines solchen Kristalls entstehen Atombindungen, die größtenteils

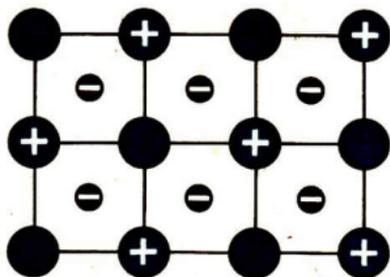


Abb. 38 Schematische Darstellung eines Metallkristalls
 blaue Punkte: Metallatome
 blaue Punkte mit Plus-Zeichen: Metall-Ionen
 schwarze Punkte mit Minus-Zeichen: Elektronen

ständig ihren Platz wechseln und für einen Augenblick die Kräfte der elektrischen Wechselwirkung zwischen Ionen und Elektronen ersetzen. Diese spezifische Bindung hat die Bezeichnung Metallbindung. Sie nimmt ihrem Wesen nach eine Zwischenstellung zwischen Ionenbeziehung und Atombindung ein. Ein Metallkristall vereinigt Atome und Ionen eines Metalls und in den Zwischenräumen Elektronen, die wie die Teilchen eines Gases ständig ihren Platz wechseln (Elektronengas).

Die Metallbindung ist für Metalle im festen und flüssigen Aggregatzustand spezifisch. Metalldämpfe dagegen bestehen aus Atomen oder Molekülen. Die Metallbindung ist somit für Einzelteilchen nicht typisch. Die Festigkeit der Metallbindung ist größer als die Bindung zwischen den Atomen in Metallmolekülen. Bei einer Masse von 13,8 g stehen 317 kJ für festes Lithium der Energie von 108 kJ für Lithium im Molekülzustand gegenüber.

8

Verallgemeinerung der Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der Stoffe

Bei der Entstehung aller chemischen Bindungen — Atombindung, Ionenbeziehung und Metallbindung — treten Elektronen der Atome miteinander in Wechselwirkung. Die Atombindung wird durch Bildung von gemeinsamen Elektronenpaaren hervorgerufen, die den beiden Atomen angehören. Die Ionenbeziehung kommt durch elektrische Anziehungskräfte zustande, die im Ergebnis einer starken Verschiebung der Elektronen auf die Seite der Atome eines der Elemente entstehen. Zwischen diesen beiden Extremen der chemischen Bindung ist eine Form der Atombindung einzuordnen, deren Wesen durch ein gemeinsames Elektronenpaar bestimmt wird, das teilweise in Richtung eines der Atome verschoben ist (Tab. 8). Diese Bindung ist die polare Atombindung.

Die polare Atombindung bildet somit den Übergang von der unpolaren Atombindung zur Ionenbeziehung. Die Ionenbeziehung ist ein Extremfall der polaren Atombindung. Auch die Metallbindung kann als Übergangsform zwischen Atombindung (gepaarte Elektronen zwischen Atomen) und Ionenbeziehung (Wechselwirkung zwischen elektrisch geladenen Teilchen) betrachtet werden.

So wie sich die gegensätzlichen Eigenschaften der Elemente in den Verbindungen abschwächen, ist ein Übergang von der Ionenbeziehung (extrem polare Bindung) zur polaren Atombindung abnehmenden Polaritätsgrades zu beobachten.

Atombindung		Ionenbeziehung
Unpolare Atombindung	Polare Atombindung	
$\text{F} \text{---} \text{F}$ Das Elektronenpaar gehört zu gleichen Anteilen beiden Atomen.	$\text{H} \text{---} \text{F}$ Das Elektronenpaar ist in Richtung eines Atoms verschoben.	$\text{Na}^+ \text{---} \text{F}^-$ Das Elektronenpaar gehört hauptsächlich dem Nichtmetall.
Richtung der Verschiebung des Elektronenpaares $\xrightarrow{\hspace{10em}}$		

Tabelle 8 Zusammenhang zwischen Atombindung und Ionenbeziehung

Beim Zusammenschluß von Atomen ein und desselben Elements kommt es zur Ausbildung einer unpolaren Atombindung. Dieser Übergang läßt sich am Beispiel der Elemente der 2. Periode darstellen (Tab. 9).

LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	NF_3	OF_2	F_2
Ionenbeziehung	polare Atombindung					unpolare Atombindung
Polarität der Bindung nimmt ab. $\xrightarrow{\hspace{10em}}$						

Tabelle 9 Chemische Bindung in den Fluorverbindungen der Elemente in der 2. Periode

Eine analoge Veränderung der chemischen Bindung können die Schüler durch Vergleich der Eigenschaften von Oxiden der Elemente in der 2. Periode feststellen (Tab. 10).

Oxide	Li_2O	BeO	B_2O_3	$\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}_5$
Chemische Eigenschaften	basisch	amphoter	sauer	sauer
Chemische Bindung	stark polar	polar	weniger polar	schwach polar

Tabelle 10 Abhängigkeit der Veränderung von Eigenschaften einiger Oxide von der chemischen Bindung

Für die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle wächst die Polarität der Bindung in den Molekülen in Übereinstimmung mit der Verstärkung der nichtmetallischen Eigenschaften der Elemente, wie aus der Stellung der betreffenden Elemente im Periodensystem hervorgeht.

Verstärkung der nichtmetallischen Eigenschaften				↑	Anwachsen der Polarität der Bindung			
→					→			
C	N	O	F	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	
Si	P	S	Cl	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	
	As	Se	Br		AsH ₃	H ₂ Se	HBr	
		Te	J			H ₂ Te	HJ	
			At				HAt	

Es ist zu beachten, daß in den meisten Stoffen die chemische Bindung immer gemischter Natur ist. Der Anteil der einen oder anderen Bindungsart hängt von den Eigenschaften der betreffenden Elemente ab. So wird der Grad des Ionencharakters im Natriumchlorid mit etwa 80% angegeben. Das bedeutet, daß die Bindung im Natriumchlorid zu 80% Ionenbeziehung und zu 20% Atombindung darstellt. In Chlorwasserstoff ist die Ionenbeziehung nur mit einem Anteil von 17% enthalten. Im Zusammenhang damit wird bei der Beschreibung eines Stoffes im allgemeinen nur die vorherrschende Art der chemischen Bindung genannt.

Dabei gelten folgende Grundsätze:

Die Vereinigung von Atomen typischer Metalle (Metalle der I. und II. Hauptgruppe) mit Atomen typischer Nichtmetalle (Nichtmetalle insbesondere der VII. Hauptgruppe) führt zur Bildung von Verbindungen mit überwiegend Ionenbeziehung.

Beim Zusammenschluß von Atomen ein und desselben Nichtmetalls bildet sich die unpolare Atombindung aus.

Treten schließlich Atome ein und desselben Metalls in Wechselwirkung, entsteht die Metallbindung.

In den übrigen Fällen bilden sich Verbindungen mit polarer Atombindung. Der Grad der Polarität der Bindung kann sehr unterschiedlich sein. Der Existenzbereich dieser Bindung erstreckt sich von Verbindungen mit stark polarer Atombindung, die sich der Ionenbeziehung nähert (Natriumsulfid, Magnesiumoxid), bis zu Verbindungen mit fast reiner Atombindung (Methan, Phosphorwasserstoff, Siliziumkarbid).

Geht der Chemielehrer auf dem vorgezeichneten Weg an die Probleme heran, vermag er den Schülern zugleich Vorstellungen über die Natur der Kräfte zu vermitteln, die die Bindungen zwischen den Atomen oder Ionen bedingen. Damit gibt er natürlich noch keine Erklärungen für die Struktur der konkreten Stoffe, keine Antwort auf die Frage, warum einige Stoffe bei normalen Bedingungen gasförmig und andere Stoffe fest sind und welche Abhängigkeit zwischen ihren charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Art der Bindung besteht. Unter diesem Aspekt ist der Begriff chemische Bindung wie jeder andere Begriff in gewisser Hinsicht abstrakt. Es ist deshalb wichtig, eine Brücke für den Übergang vom Abstrakten zum Konkreten zu finden. Die Behandlung der chemischen Bin-

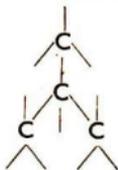
ding kann ohne den Zusammenhang zwischen der Struktur typischer Stoffe und der Bindungsart nicht als abgeschlossen angesehen werden. Zweckmäßigerweise ist dabei mit einfachen Verbindungen zu beginnen und damit vom Einfachen zum Komplizierten überzugehen.

Am besten eignen sich dafür Elemente mit stabiler Elektronenkonfiguration in den Atomen (Zwei- beziehungsweise Achtelektronenkonfiguration). Dazu gehört beispielsweise Helium, das aus Atomen besteht. Wasserstoff dagegen besteht aus zweiatomigen Molekülen. Die Anzahl der Bindungen zwischen den Atomen der Elemente der 1. Periode beträgt 0 beziehungsweise 1.

Die Erläuterungen zur Struktur der elementaren Stoffe von Elementen in der 2. Periode sollten mit Neon beginnen, dessen Atome ebenfalls eine stabile Elektronenkonfiguration (Achtelektronenkonfiguration) erreichen. Neon besteht wie Helium aus Atomen. Die Atome des Elements Fluor enthalten in der Außenschale 7 Elektronen und können zweiatomige Moleküle bilden. Auch Sauerstoff besteht aus zweiatomigen Molekülen, in denen die Atome durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Die Struktur des Stickstoffmoleküls mit einer Dreifachbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen ist den Schülern ebenfalls bekannt. Auf dieser Grundlage kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Elemente der 2. Periode von Neon bis Stickstoff bei normalen Bedingungen aus Atomen oder zweiatomigen Molekülen bestehen, die einander nur schwach anziehen. Die betreffenden Elemente sind bei Zimmertemperatur gasförmig. Die Kräfte der intramolekularen Wechselwirkung übertreffen die intermolekularen Wechselwirkungen beträchtlich. Die Anzahl der Bindungen zwischen den Atomen wächst von 0 bis 3. Die Bindungsenergie vergrößert sich von Fluor nach Stickstoff.

Diamant ist das Beispiel für die Struktur eines festen Stoffes. Ganz natürlich drängt sich dabei die Frage auf, welcher Zustand unter normalen Bedingungen für einen Stoff aus Molekülen der Zusammensetzung C_2 zutrifft. Die Antwort auf diese Frage würde lauten, daß ein Stoff mit Molekülen der Zusammensetzung C_2 gasförmig sein muß. Die Schüler wissen aber, daß solche Moleküle unter normalen Bedingungen für Kohlenstoff unbekannt sind. Moleküle der Zusammensetzung C_2 existieren nur bei sehr hohen Temperaturen. Die Schüler wissen außerdem, daß Diamant ein sehr fester Stoff ist.

Wie sind die Kohlenstoffatome im Diamantkristall untereinander verbunden? Die Schüler können sich ohne weiteres vorstellen, daß die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen wie zwischen anderen gleichartigen Atomen durch gemeinsame Elektronenpaare bedingt wird. Die 4 Außenelektronen eines Kohlenstoffatoms können 4 Atombindungen bilden, wenn sie ungepaart sind.



Dieses Gebilde ist nicht stabil und zu weiterer Absättigung mit Kohlenstoffatomen befähigt. Als Ergebnis dieses Vorgangs entsteht der Diamantkristall mit einer großen Anzahl von Atomen, die durch Atombindungen miteinander

verbunden sind. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Atomen im Kristall sind im Unterschied zu den unbedeutenden intermolekularen Wechselwirkungen in Gasen sehr groß. Der Stoff läßt sich durch die Formel $[C_n]$ ausdrücken.

Die Elemente Fluor, Sauerstoff und Stickstoff haben bei normalen Bedingungen Molekülstruktur. Kohlenstoff ist als Element der IV. Hauptgruppe ein Stoff mit Atomstruktur. Auch Bor ist bei Zimmertemperatur ein fester Stoff, was für eine Atomstruktur der Formel $[B_n]$ spricht. Im Periodensystem der Elemente links von Bor stehen Beryllium und Lithium. Es handelt sich um Metalle, in deren Kristallen Atome und Ionen mit freibeweglichen Elektronen in großer Anzahl miteinander verbunden sind. Diese Kristalle lassen sich durch die Formeln $[Be_n]$ und $[Li_n]$ symbolisieren. Die chemische Bindung in den elementaren Stoffen ändert sich demnach in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem (Tab. 11).

Elementare Stoffe mit Metallbindung	Elementare Stoffe mit unpolare Atombindung	
$[Li_n]$ $[Be_n]$ bei normalen Bedingungen fest	$[B_n]$ $[C_n]$ bei normalen Bedingungen fest	N_2 O_2 F_2 bei normalen Bedingungen gasförmig

Tabelle 11 Veränderung der chemischen Bindung in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem (Elemente der 2. Periode)

Der Einfluß der Bindungsart auf die Struktur der Stoffe kann auch am Beispiel der Elemente in der 3. Periode verdeutlicht werden (Tab. 12).

Elementare Stoffe mit Metallbindung	Elementare Stoffe mit unpolare Atombindung	
$[Na_n]$ $[Mg_n]$ $[Al_n]$ feste kristalline Stoffe	$[Si_n]$ $[P_n]$ $[S_n]$ feste kristalline Stoffe	Cl_2 gasförmiger Stoff

Tabelle 12 Veränderung der chemischen Bindung in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem (Elemente der 3. Periode)

Mit Vergrößerung der Periodennummer tritt also bei den Elementen der gasförmige Zustand bei Zimmertemperatur immer weniger auf, während die Anzahl der Elemente wächst, die bei normalen Bedingungen im festen Zustand vorliegen. Während ein Stickstoffmolekül aus 2 Atomen besteht, läßt sich die Zusammensetzung eines Moleküls von weißem Phosphor durch die Formel P_4 wiedergeben. Das Sauerstoffmolekül ist zweiatomig, Schwefel jedoch setzt sich in fester Form aus achttatomigen Molekülen zusammen. Es treten aber bei einigen Elementen auch Moleküle mit anderen Atomzahlen auf, deshalb wurde in den Formeln der allgemeine Atomzahlindex n verwendet.



Behandlung von Kristallgittertypen

Viele Eigenschaften der verschiedenartigen Stoffe hängen von der Art der chemischen Bindung ab. Bei der Beschreibung des festen Zustands, insbesondere des kristallinen Zustands der Stoffe, sollte sich der Lehrer von folgenden Überlegungen leiten lassen:

Vorstellungen über die Gase und Flüssigkeiten sind den Schülern aus dem Physikunterricht bekannt und gewährleisten ein Erfassen der Eigenschaften der Stoffe in diesem Zustand. Die Behandlung des kristallinen Zustands ist die komplizierteste Stufe der Entwicklung von Kenntnissen über die Stoffstruktur.

Grundlegendes Wissen über den Kristallzustand der Stoffe ermöglicht es, die strukturellen Veränderungen beim Übergang vom festen (kristallinen) in den flüssigen und gasförmigen Zustand der Stoffe zu erklären.

Die Frage nach der Kristallstruktur der Stoffe ergibt sich bei der Behandlung der einzelnen Arten der chemischen Bindung, zum Beispiel bei der Einführung der Ionenbeziehung und Metallbindung. Dabei muß zwangsläufig auf bereits Bekanntes zurückgegriffen werden. Diese Rückkehr hat jedoch nicht den Charakter einer Bewegung im Kreis, sondern der Bewegung auf einer Spirale und schließt in sich nicht nur Wiederholung, sondern zugleich auch Erweiterung und Vertiefung ein. Sie soll zur Festigung der Auffassungen über den Erkenntniswert einer Klassifizierung der Stoffe und Erscheinungen beitragen. Auf diese Weise wird die Beziehung zwischen den Arten der chemischen Bindung und der Feststoffstruktur deutlich und die Abhängigkeit der Eigenschaften der Stoffe von der Art der enthaltenen Teilchen erklärt.

Die Behandlung des Kristallzustands eines Stoffes sollte mit der Feststellung beginnen, daß viele feste Stoffe durch eine bestimmte geometrisch regelmäßige Form gekennzeichnet sind. Eine solche geometrisch regelmäßige Form des Stoffes im festen Zustand hat die Bezeichnung Kristall, der Zustand des Stoffes ist der Kristallzustand. Den Schülern ist bekannt, daß die regelmäßige Form der Kristalle durch das Vorhandensein einer gesetzmäßigen Orientierung der enthaltenen Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) zueinander bedingt wird.

Die Kristalltypen (Kristallgitter) unterscheiden sich voneinander, und zwar in Abhängigkeit von der Art der enthaltenen Teilchen sowie der Art der chemischen Bindung. Wenn an der Kristallbildung Moleküle eines Stoffes beteiligt sind, hängt die regelmäßige Form des Kristalls offensichtlich von einer bestimmten Orientierung dieser Moleküle im Raum ab. Als Beispiel läßt sich die Kristallstruktur des festen Jods heranziehen, dessen Moleküle zweiatomig sind (Abb. 39).

Die Kristallgitter aus Molekülen werden als Molekülgitter bezeichnet. Die Moleküle vollführen Wärmeschwingungen in bezug auf eine Gleichgewichtslage. Die Struktur dieser Kristalle und die Wechselwirkung zwischen den enthaltenen Teilchen werden von intermolekularen Kräften bestimmt. Diese Kräfte sind schwach, deshalb haben feste Stoffe mit Molekülgittern gewöhnlich niedrige Schmelztemperaturen und geringe Festigkeit. Molekül-

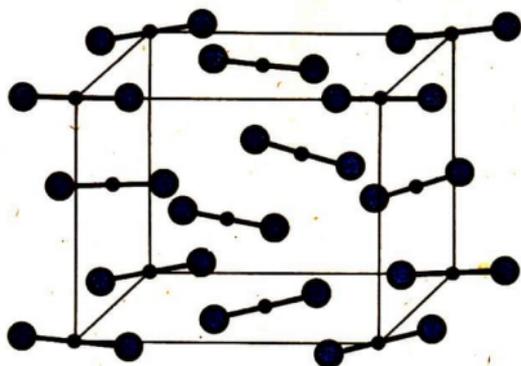


Abb. 39 Kristallgitter
des Jods

gitter sind für Elemente aus zweiatomigen Molekülen (Jod J_2 , Brom Br_2 , Chlor Cl_2 , Sauerstoff O_2), dreiatomigen Molekülen (Ozon O_3) und vieratomigen Molekülen (Phosphor P_4) typisch. In den Gitterpunkten von rhombischem Schwefel befinden sich achttatomige Moleküle (S_8).

Wodurch ist das Kristallgitter des Diamants gekennzeichnet, das aus Kohlenstoffatomen besteht? Die Untersuchung der Struktur dieses Stoffes mit Hilfe von Röntgenstrahlen ergibt, daß die Teilchen im Kristall Kohlenstoffatome sind. Die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen verteilen sich längs der Achsen eines Tetraeders derart, daß jedes Kohlenstoffatom von 4 Atomen umgeben ist (Abb. 40). Ein Diamantkristall besteht aus Atomen, die untereinander durch Atombindungen verbunden sind. Solche Kristallgitter sind Atomgitter. Die Energie zur Aufspaltung eines Atomgitters ist größer als die entsprechende Energie zur Zerstörung eines Molekülgitters. Ein Atomgitter ist für festes Silizium, Bor und eine Reihe anderer Stoffe charakteristisch. Im allgemeinen haben Elemente mit Atomgitter hohe Schmelz- und Siedetemperaturen sowie große Festigkeit. Die Schmelztemperaturen betragen für

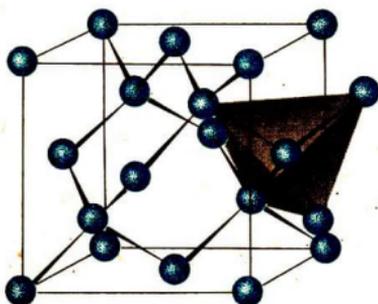
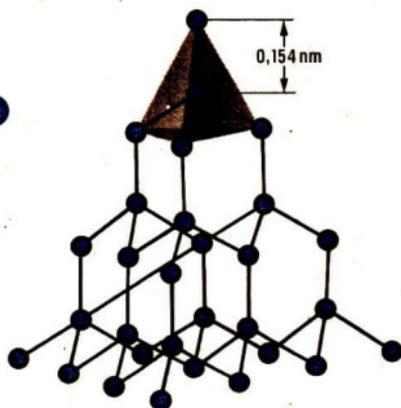


Abb. 40 Unterschiedliche
Darstellungsformen des Kristallgitters
von Diamant



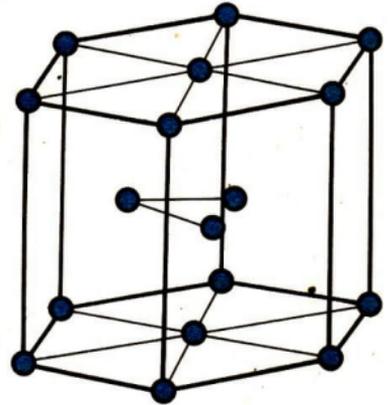
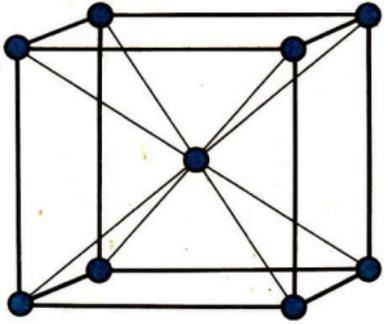
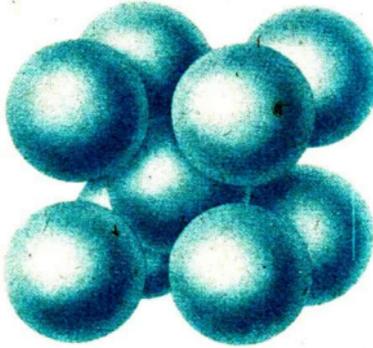
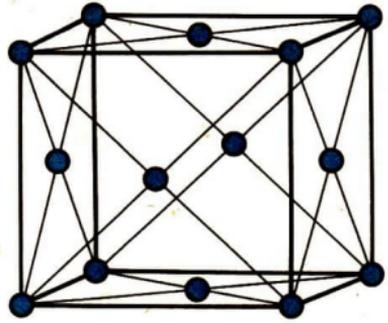
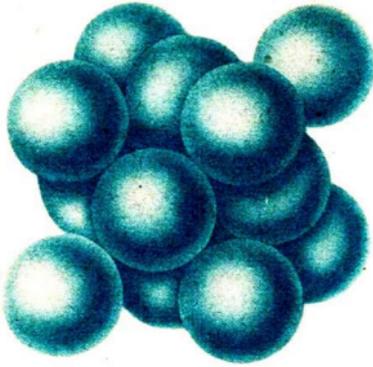


Abb. 42 Kristallgittertypen der Metalle
oben: kubisch flächenzentriertes Gitter
mitten: kubisch raumzentriertes Gitter
unten: hexagonales Gitter

Beim Vorliegen des kubischen und hexagonalen Gitters beträgt der Grad der Raumerfüllung der Teilchen 74%. Für das raumzentrierte Gitter macht die Raumerfüllung der Teilchen 68% des Gesamtvolumens aus. Im Unterschied zu den Kristallen der Stoffe mit Atombindung und Ionenbeziehung binden in den metallischen Kristallen relativ wenige Elektronen gleichzeitig eine große Anzahl von Atomrümpfen und wechseln dabei leicht ihren Platz im Metall. In Metallen tritt eine delokalisierte chemische Bindung auf. Wegen dieser starken Delokalisierung ist die Metallbindung ungesättigt und ungerichtet.

In Atomkristallen sind die Elektronen im Raum zwischen 2 Atomen lokalisiert. Damit diese Stoffe den elektrischen Strom leiten, müßte ein hoher Energiebetrag dafür aufgewendet werden, um Elektronen aus diesem Bereich zu entfernen. Deshalb leiten Stoffe mit Atombindung gewöhnlich den elektrischen Strom nicht. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle wird durch die freie Verschiebbarkeit der Elektronen im Metallgitter bedingt. Gleichzeitig gewährleistet die Beweglichkeit der Elektronen die Integrität des Kristalls, da sich die Elektronen zur gleichen Zeit bei mehreren Ionen und Atomen aufhalten. Mit der Beweglichkeit der Elektronen lassen sich auch andere Eigenschaften der Metalle erklären. Große Bedeutung für die Eigenschaften der Metalle hat die Anzahl der freien Elektronen je Metallatom, die nach experimentellen Angaben berechnet werden kann (Tab. 14). So lassen sich viele Eigenschaften der Metalle begründen, wie aus einem Vergleich der molaren Verdampfungsenthalpie der Metalle der 3. Periode hervorgeht. Die molare Verdampfungsenthalpie beträgt für Natrium $91,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Magnesium $147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Aluminium $317,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Festigkeit der Metallbindung wächst mit Vergrößerung der Elektronenanzahl je Metallatom beträchtlich. Neben der Festigkeit steigen in gleicher Aufeinanderfolge die Schmelztemperaturen der Metalle.

Metall	Durchschnittliche Elektronenanzahl je Metallatom	Metall	Durchschnittliche Elektronenanzahl je Metallatom
Li (fest)	0,56	Al (flüssig)	3,18
Na (fest)	1,1	Sn (fest)	4,1
K (fest)	0,97	Cr (fest)	6
Rb (fest)	0,94	W (fest)	6
Cs (fest)	0,85	Mo (fest)	1,5
Cu, Ag, Au (fest u. flüssig)	1	Re (fest)	5
Zn (flüssig)	2	Fe (fest)	2
Ca (fest)	2	Co (fest)	2
Al (fest)	2	Os (fest)	4
		Pt (fest)	2

Tabelle 14 Anzahl der freien Elektronen je Metallatom in den Metallgittern einiger Metalle

Die Bindungsenergie im Metallgitter wird im allgemeinen durch die Energiemenge gekennzeichnet, die zur Aufspaltung aller chemischen Bindungen im Gitter nötig ist. So beträgt die molare Dissoziationsenergie für Lithium

158,8 kJ · mol⁻¹. Zur Zerstörung der Bindungen in einem Stück festen Lithiums der Masse 6,9 g und Umwandlung dieser Metallmenge in einzelne Atome sind demnach 158,8 kJ aufzuwenden.

Die chemischen Bindungen in Metallgittern, die aus *d*-Elektronen gebildet werden, sind wesentlich fester als Bindungen aus *s*- und *p*-Elektronen. Die molaren Dissoziationsenergien von Kalium, Rubidium und Zäsium betragen 90,2 kJ · mol⁻¹, 82 kJ · mol⁻¹ beziehungsweise 78 kJ · mol⁻¹. Für die Nebengruppenelemente Kupfer, Silber und Gold dagegen betragen die molaren Dissoziationsenergien 339,0 kJ · mol⁻¹, 290,0 kJ · mol⁻¹ beziehungsweise 354,0 kJ · mol⁻¹. Die größere Stabilität der Bindungen in *d*-Elementen ist auf zusätzliche Bindungen von *d*-Orbitalen zurückzuführen.

Am Ende der Behandlung von Kristallgittertypen elementarer Stoffe sollte die Aufmerksamkeit auf die Veränderung der Gittertypen in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem gelenkt werden. Im rechten Teil des Periodensystems befinden sich Elemente mit Molekülstruktur. Beim Übergang zu Elementen, die weiter links stehen, folgen Elemente mit Atomgitter und danach Elemente mit Metallgitter (Abb. 43). Diese Gesetzmäßigkeit wird durch die Veränderung der chemischen Bindung in den betreffenden Stoffen bedingt (Übergang von der gesättigten Atombindung zur ungesättigten Metallbindung). Mit wachsender Periodennummer ist eine steigende Tendenz der Elemente zur Metallbindung und somit zur Vergrößerung der Anzahl der Elemente mit Metallgitter festzustellen. Bei Elementen in festem Zustand sind also 3 Kristallgittertypen ausgeprägt: Molekülgitter, Atomgitter und Metallgitter.

Danach ist die Kristallstruktur von Verbindungen zu behandeln. Für viele Verbindungen ist die polare Atombindung typisch. Verbindungen mit polarer Atombindung bilden in einer Reihe von Fällen Moleküle (Kohlendioxid CO₂, Methan CH₄, Chlorwasserstoff HCl), in anderen Fällen jedoch

H																						He
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac-Lr	Ku																			

Abb. 43 Veränderung des Gittertyps in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem

helle Färbung: Elemente mit Metallgitter
mittlere Färbung: Elemente mit Molekülgitter
dunkle Färbung: Elemente mit Atomgitter

komplizierte Aggregationen, Vereinigungen einer größeren Anzahl von Atomen (Siliziumdioxid SiO_2). Es läßt sich vorhersagen, daß diese Stoffe in festem Zustand entweder Molekülgitter oder Atomgitter ausbilden.

Als Beispiel für einen Stoff, der in Form eines Molekülgitters kristallisiert, kann festes Kohlendioxid (Trockeneis) dienen. Bei den festen Halogenwasserstoffen, zum Beispiel bei Chlorwasserstoff, ist ebenfalls ein Molekülgitter anzutreffen. Molekülgitter kommen also in solchen Stoffen vor, die durch Vereinigung von Molekülen entstehen.

Andere Verbindungen zeichnen sich durch ein Atomgitter aus. In solchen Gittern ist eine große Anzahl von Atomen miteinander verbunden. Die geometrische Anordnung der Atome hängt von der Art der beteiligten chemischen Elemente ab. Das diamantartige Atomgitter zum Beispiel ist für Verbindungen, wie Zinkoxid, Zinksulfid, Siliziumkarbid, und viele andere charakteristisch.

Kristalle von Verbindungen mit Ionenbeziehung enthalten entgegengesetzt geladene Ionen, die geometrisch regelmäßig zueinander angeordnet sind. Als Beispiel ist der Natriumchloridkristall zu nennen (↗ S. 52). Gitter dieser Art heißen Ionen-gitter.

Für Stoffe mit Atom- oder Ionenstruktur müßten streng genommen die Formeln wie folgt geschrieben werden: $[\text{Zn}_n\text{O}_n]$, $[\text{Na}_n\text{Cl}_n]$.

Die üblichen Formeln enthalten keine Aussagen über die Kompliziertheit der Struktur der Stoffe. Sie sind gewissermaßen formal, bewähren sich jedoch in chemischen Gleichungen. Mit der Formel NaCl wird lediglich ausgedrückt, daß die Anzahl der Natrium-Ionen und die Anzahl der Chlorid-Ionen in diesem Stoff gleich groß ist.



Verallgemeinerung der Kenntnisse über die chemische Bindung und die Struktur der Stoffe

Eine dauerhafte Aneignung grundlegender Kenntnisse über die chemische Bindung ist nur dann zu erreichen, wenn die erworbenen Vorstellungen im Verlaufe der systematischen Behandlung der Elemente und ihrer Verbindungen breite Anwendung finden. Auf diese Weise dringen die Schüler tief in die Theorie der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe ein. Dadurch kann die Behandlung des Periodensystems der Elemente auf einem hohen wissenschaftlichen Niveau erfolgen. Die Eigenschaften von Elementen und chemischen Verbindungen werden als spezifische Funktion der chemischen Bindungen dargestellt, als Folge des Auftretens einer bestimmten Struktur. Die chemischen Reaktionen der verschiedenen Stoffe ergeben sich dann als Umwandlungsprozesse von weniger stabilen Bindungen in andere, stabilere Bindungen, und zwar als Umstrukturierung von räumlichen Konfigurationen der Teilchen. Da die Verallgemeinerung des Wissens über die chemische Bindung bereits erörtert wurde, sollen an dieser Stelle die Wechselbeziehungen zwischen der Art der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe im Mittelpunkt stehen.

Wenn das Wesen der chemischen Bindung und der wichtigsten Arten der chemischen Bindung sowie die Unterschiede zwischen Atomen, Ionen und Molekülen erfaßt sind, lassen sich folgende Verallgemeinerungen ableiten:

1. Die chemische Bindung zwischen Atomen in Molekülen ist die Atombindung. Liegen Stoffe mit Atombindung in den Molekülen in festem Zustand vor, bilden sie Molekülgitter aus. Im Molekülgitter bestehen relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Temperaturerhöhung führt zur Zerstörung der Kristallgitter und zum Übergang der Stoffe in den flüssigen Aggregatzustand. Bei weiterem Erhitzen wird der gasförmige Aggregatzustand erreicht, der durch ungeordnete Bewegung einer großen Anzahl von Molekülen gekennzeichnet ist. Durch Umwandlung eines Stoffes mit Molekülgitter aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand kommt es somit zum Übergang einer geordneten Aggregation in eine ungeordnete. Für das Vorhandensein schwacher Kräfte zwischen den Molekülen in Molekülgittern sprechen die relativ niedrigen Schmelz- und Siedetemperaturen der Stoffe. Chlorwasserstoff schmilzt bei $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ und siedet bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Brom schmilzt bei $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und siedet bei $+58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Festes Kohlendioxid (Trockeneis) wandelt sich bei $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den gasförmigen Zustand um, während festes Jod bei $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ schmilzt und bei $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht.

2. In Stoffen, die aus einer großen Anzahl von Atomen bestehen, ist die Atombindung ebenfalls ausgeprägt. Die Umwandlung dieser Stoffe in den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand geht erst bei relativ hohen Temperaturen vorstatten, da stabile Atombindungen zwischen den Atomen aufgespalten werden müssen. Schmelz- und Siedetemperaturen dieser Stoffe sind gewöhnlich sehr hoch.

3. Für Stoffe mit Ionenbeziehung sind Ionengitter typisch. In den Ionengittern sind die entgegengesetzt geladenen Ionen regelmäßig zueinander angeordnet und durch elektrische Anziehungskräfte miteinander verbunden. Die Bindungskräfte sind im Unterschied zur Atombindung nicht vollständig abgessättigt und nicht gerichtet. Deshalb können sich um diese Ionen unterschiedlich viele Ionen entgegengesetzter Ladung gruppieren. Der Übergang aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand besteht für diese Stoffe in der Zerstörung von Bindungen zwischen Ionen. Die hohen Schmelz- und Siedetemperaturen dieser Stoffe sind auf die große Stabilität der Ionengitter zurückzuführen (Tab. 15).

Verbindung	Schmelztemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Siedetemperatur in $^{\circ}\text{C}$
Lithiumchlorid LiCl	606	1350
Natriumchlorid NaCl	801	1140
Kaliumchlorid KCl	768	1411
Rubidiumchlorid RbCl	717	1385
Zesiumchlorid CsCl	638	1300

Tabelle 15 Schmelz- und Siedetemperaturen der Alkalimetallchloride

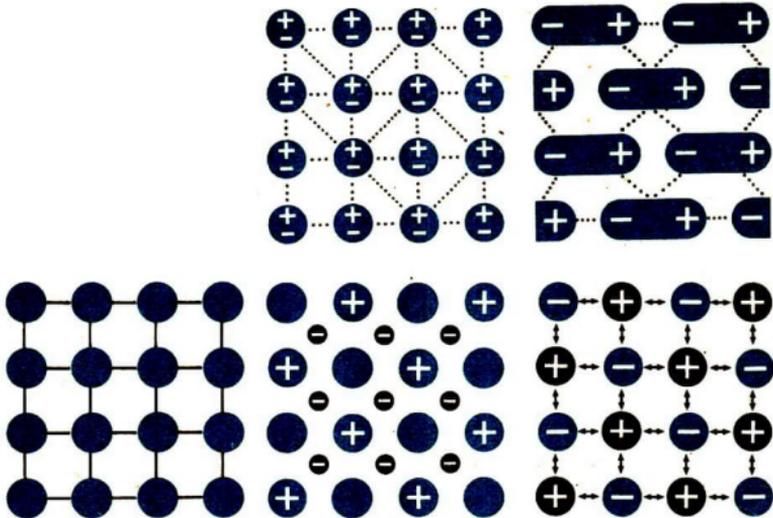


Abb. 44 Schematische Darstellung verschiedener Kristallgittertypen
 oben: Molekülgitter mit unpolaren beziehungsweise polaren Molekülen
 unten links: Atomgitter mit Atombindungen zwischen den Atomen
 unten Mitte: Metallgitter mit Atomen, Ionen und Elektronen
 unten rechts: Ionengitter mit Anionen und Kationen

4. Die Stoffe mit Metallbindung bilden bei normalen Bedingungen Metallgitter aus. In den Gitterpunkten befinden sich Atome und Ionen der Metalle. In deren Zwischenräumen bewegen sich freibewegliche Elektronen. Die Umwandlung eines Metalls aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen Aggregatzustand führt zur Lockerung der Bindung und zur Aufhebung der regelmäßigen Orientierung der Teilchen im Raum. Beim Übergang in den gasförmigen Aggregatzustand wird die Metallbindung zerstört, es entstehen „Metallmoleküle“ mit weniger stabiler Atombindung oder freie Atome. Die physikalischen Eigenschaften der Metalle schwanken in einem sehr weiten Bereich. Zäsium zum Beispiel siedet bei 708 °C, Wolfram dagegen bei 5930 °C. Die Unterschiede in den Eigenschaften der Metalle lassen sich durch die unterschiedlichen Abstände zwischen den Atomkernen in den Metallgittern sowie die unterschiedliche Elektronenanzahl in den beiden letzten Elektronenschalen erklären.

Nach diesen Verallgemeinerungen kann zur schematischen Darstellung der wichtigsten Kristallgittertypen übergegangen werden (Abb. 44). Aus den Darstellungen geht hervor, daß die Stoffe mit Molekülgittern die geringste thermische Beständigkeit besitzen. Beim Erhitzen dieser Stoffe werden die Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen aufgespalten, das Kristallgitter zerfällt, der Stoff schmilzt. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet der Übergang in den gasförmigen Aggregatzustand statt, für den noch schwächere zwischenmolekulare Bindungen charakteristisch sind (Abb. 45).

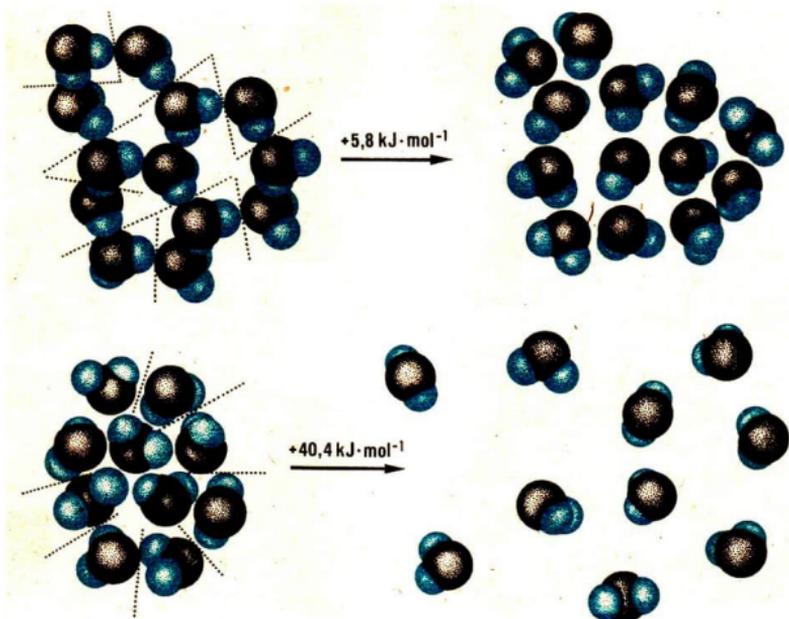


Abb. 45 Schematische Darstellung der Veränderung der zwischenmolekularen Kräfte beim Schmelzen beziehungsweise beim Verdampfen von Wasser (Energieangaben für jeweils 1 mol Wasser)
oben: Schmelzen von Eis
unten: Verdampfen von Wasser

Stoffe mit Atomgitter haben im allgemeinen hohe Schmelz- und Siedetemperaturen. Eine Zerstörung der Atomgitter ist nur auf dem Wege erheblicher thermischer Einflüsse möglich.

Mit der Erörterung dieser Fragen ist die Vermittlung elementarer Kenntnisse über die Struktur der Stoffe im wesentlichen abgeschlossen. Im weiteren Verlauf des Unterrichts werden diese Kenntnisse bei der systematischen Behandlung der Elemente und ihrer Verbindungen erweitert und vertieft. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die Behandlung von Grundlagen der Struktur der Stoffe zwei Fragen einschließt, die einerseits miteinander verbunden, andererseits aber verschiedener Ordnung sind.

1. Der Mechanismus der Entstehung einer chemischen Bindung durch Wechselwirkung von Atomen kann im einfachsten Fall bei der Molekülbildung aus gleichartigen wie auch aus verschiedenartigen Atomen erklärt werden. Dabei treten die Elektronen der betreffenden Atome in Wechselwirkung, welche die Bindung zwischen Atomen oder Ionen bedingen. Unter diesem Aspekt ist eine Klassifizierung der Stoffe nach der Art der chemischen Bindung (Atombindung, Ionenbeziehung und Metallbindung) zwischen den Atomen oder Ionen möglich.

2. Die Anordnung der Atome, Ionen und Moleküle in einer geometrisch regelmäßigen Struktur hängt besonders davon ab, welche Teilchen (Atome, Ionen und Moleküle) in den Gitterpunkten der Kristalle enthalten sind und welche Abhängigkeit zwischen den Eigenschaften der Stoffe und der Art der chemischen Bindung zwischen den Teilchen besteht. Unter diesem Aspekt ist eine Klassifizierung der Stoffe nach Kristallgittertypen (Atomgitter, Molekülgitter, Ionengitter und Metallgitter) möglich.

Die Einteilung der Stoffe nach der Art der chemischen Bindung ist allgemein, da sie alle Aggregatzustände betrifft. Die Einteilung der Stoffe nach Gittertypen dagegen bezieht sich lediglich auf feste Stoffe. Dem Wesen der chemischen Bindung nach gehören gasförmiger Stickstoff und fester Diamant zu einer Gruppe, zu den Stoffen mit Atombindung. Im festen Zustand bildet Stickstoff ein Molekülgitter und Diamant ein Atomgitter aus. Bei gleicher Bindungsart weisen die beiden Stoffe also verschiedene Gittertypen auf.

Es ist zu beachten, daß ein und derselbe Stoff bei verschiedenen Aggregatzuständen verschiedene Arten der chemischen Bindung enthalten kann. So tritt die Metallbindung nur im festen und flüssigen Aggregatzustand auf.

11

Behandlung der Wertigkeit auf der Grundlage der Elektronenkonfiguration der Atome

Im Anfangsunterricht der Chemie wird die Wertigkeit als Eigenschaft eines Atoms des betreffenden Elements definiert, eine bestimmte Anzahl von Atomen eines anderen Elements zu binden oder zu ersetzen. Es sind demnach spezifische Eigenschaften der Atome, die das Auftreten bestimmter und nicht willkürlicher Zahlenverhältnisse zwischen den Atomen bei der Entstehung von Verbindungen bedingen. Diese Definition der Wertigkeit spiegelt den Entwicklungsstand der Chemie um die Mitte des 19. Jahrhunderts wider, als die Ursache für die Bildung unterschiedlicher Verbindungen der Elemente nicht aufgedeckt werden konnte. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen ermöglichten aber schon damals eine Reihe von Verallgemeinerungen. Indem Kekulé die Wertigkeit als Quotient aus Atommasse und Äquivalentmasse betrachtete und folgerichtig Vergleiche der Atome verschiedener Elemente vornahm, kam er zu einer Einteilung in einbasische oder einatomige Elemente (Wasserstoff, Chlor, Brom, Kalium), zweibasische oder zweiatomige Elemente (Sauerstoff, Schwefel) und dreibasische oder dreiatomige Elemente (Stickstoff, Phosphor, Arsen). Außer diesen Begriffen wandte Kekulé auch den Begriff Äquivalenz an. Die Weiterentwicklung der Vorstellungen über die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs führte zur anschaulichen Darstellung der Struktur organischer Verbindungen mit Hilfe von Strukturformeln, in denen jeder Valenzstrich eine chemische Bindung zwischen den Atomen symbolisierte. Diese Art der Beschreibung der Stoffstruktur fand auch in der Chemiemethodik eine breite Anwendung. Die Wiedergabe der Bindungen der Atome durch Striche wurde dabei auch auf anorganische Verbindungen ausgedehnt.

Ein neuer Abschnitt in der Entwicklung des Begriffs der Wertigkeit begann nach der Ermittlung des Baus der Atome und der nachfolgenden Entstehung der Theorie der chemischen Bindung. Die Ansichten von Lewis über den Zusammenschluß der Elektronen fanden ihren Niederschlag in der Beschreibung der Eigenschaften der Stoffe mit Atombindung. Der Valenzstrich in den chemischen Formeln erlangte einen qualitativ neuen Inhalt und symbolisierte jetzt ein bindendes Elektronenpaar zwischen 2 Atomen.

Die Vorstellungen von Kossel über das Bestreben der Atome, die Elektronenanzahl in den Atomen des nächsten Edelgases im Periodensystem zu erreichen, wurden auch zur Erklärung des Entstehens der Ionenbeziehung herangezogen. Die Wertigkeit eines Elements in solchen Verbindungen entsprach der Ionenladung. Im Unterschied zu Verbindungen mit Atombindung erhielt die Wertigkeit eines Elements in Verbindungen mit Ionenbeziehung zusätzlich zum Zahlenwert ein Vorzeichen. Darin bestand bereits die Schwäche des Versuches, mit Hilfe ein und desselben Wortes Wertigkeit und davon abgeleiteter Begriffe völlig verschiedene Eigenschaften der Elemente in Verbindungen darzustellen, die sich voneinander durch die chemische Bindung zwischen den Teilchen (Atome, Ionen) unterscheiden.

Es muß hinzugefügt werden, daß neben der Kennzeichnung der Anzahl der chemischen Bindungen in kovalenten Verbindungen sowie der Ionenladung in Stoffen mit Ionenbeziehung der Wertigkeitsbegriff weiterhin in seinem ursprünglichen Sinne als Angabe der Mengenverhältnisse zwischen den Atomen in einer Verbindung angewendet wurde. Im Ergebnis einer solchen Mehrdeutigkeit des Wertigkeitsbegriffs ist beispielsweise Stickstoff in Salpetersäure fünfwertig und Kohlenstoff im Kohlenmonoxid zweiwertig. Unter anderen Gesichtspunkten ist in denselben Verbindungen Stickstoff vierwertig und Kohlenstoff dreiwertig. Durch die Deutung der Redoxreaktionen und die Ausdehnung der Vorstellungen über die positive und negative Wertigkeit auf Verbindungen mit Atombindung wurde diese Problematik noch komplizierter. Unter diesem Aspekt hat Stickstoff in Salpetersäure die Wertigkeit $+5$ und Kohlenstoff in Kohlenmonoxid $+2$. Wasserstoff wird im Wasserstoffmolekül als einwertig bezeichnet. Gleichzeitig hat Wasserstoff die Wertigkeit ± 0 , wenn er als elementarer Stoff an Redoxreaktionen beteiligt ist. Die angeführten Beispiele genügen, um die Schwierigkeiten deutlich zu machen.

Mit fortschreitender Erkenntnis des Wesens der chemischen Bindung war die Möglichkeit gegeben, den physikalischen Sinn jener Eigenschaft des Atoms aufzudecken, die zur Zeit A. M. Butlerows als Äußerung einer besonderen Kraft (Affinität) charakterisiert wurde und die eine gesetzmäßige Vereinigung der Atome zu Molekülen mit einer bestimmten Struktur bedingt. Die Wertigkeit wurde als Ausdruck der Eigenschaft der Atome gekennzeichnet, eine bestimmte Anzahl chemischer Bindungen einzugehen.

Wie jedem anderen Begriff sind auch dem Wertigkeitsbegriff in seiner Anwendung gewisse Grenzen gesetzt. Zur Erläuterung der Wertigkeit auf der Grundlage der Elektronenkonfiguration der Atome sollen nachfolgend verschiedene Beispiele dienen.

Im Wasserstoffmolekül H_2 sind 2 Atome durch ein gemeinsames Elektronenpaar verbunden. Deshalb hat Wasserstoff die Wertigkeit 1. Das Stickstoffmolekül N_2 entsteht infolge eines Zusammenschlusses von 6 Elektronen zweier

Stickstoffatome zu 3 Elektronenpaaren, die die Atome miteinander verbinden. Stickstoff ist in diesem Stoff dreiwertig. Unter diesen Voraussetzungen wächst in den Molekülen solcher Wasserstoffverbindungen der Elemente der 2. Periode, wie Fluorwasserstoff, Wasser und Ammoniak, die Anzahl der gemeinsamen Elektronenpaare von Fluor über Sauerstoff bis Stickstoff an. Fluor ist in Fluorwasserstoff einwertig, Sauerstoff in Wasser zweiwertig und Stickstoff in Ammoniak dreiwertig.

Den Schülern ist bekannt, daß bei chemischen Reaktionen eine Anregung der Atome stattfinden kann, bei der sich die Anzahl der ungepaarten Elektronen vergrößert. Darin finden zum Beispiel die Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zur Bildung von vier chemischen Bindungen und die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen ihre Erklärung. Die Wertigkeit der Elemente in Verbindungen hängt somit von der Anzahl der ungepaarten Elektronen ab, die in der Außenschale der Atome im Grundzustand beziehungsweise im angeregten Zustand enthalten sind.

Bei der Verwendung der vereinbarten Formeln für die Verteilung der Außenelektronen gelangen die Schüler bei den Elementen der 2. Periode zu der Erkenntnis, daß sich die Anzahl der gebildeten Zweielektronenbindungen und somit die Wertigkeit der Elemente in nachstehender Reihenfolge verändern:

Li (1), Be (2), B (3), C (4), N (3), O (2), F (1).

Diese Angaben stellen nicht die maximale Wertigkeit für das jeweilige Element dar. Die Schüler haben bereits erfahren, daß Bindungen auch aus einsamen Elektronenpaaren entstehen können, die nur einem der beiden Atome gehören. Die erwähnten Wertigkeiten der Elemente der 2. Periode sind allerdings für jene Verbindungen charakteristisch, die die Schüler im Rahmen des Chemieunterrichts kennenlernen. Die angeführte Wertigkeit des Lithiums gilt nur für die Bildung von Atombindungen.

Bei der ausführlichen Behandlung der Verbindungen der Elemente der 2. Periode besteht die Möglichkeit, die Vorstellungen der Schüler über den Mechanismus der Entstehung koordinativer Bindungen zu erweitern. Am Beispiel solcher Teilchen wie H_3O^+ und NH_4^+ sollen die Schüler erkennen, daß die Valenzmöglichkeiten der Atome dieser Elemente weiter reichen als aus solchen Beispielen hervorgeht, die lediglich die Bildung chemischer Bindungen durch Zusammenschluß ungepaarter Elektronen betreffen. Die Aussagen über die Wertigkeit der Elemente müssen dann eine Präzisierung erfahren. Das Wesen der Wertigkeit besteht darin, daß die Wertigkeit eines Elements gleich der Anzahl der chemischen Bindungen (sowohl der Atombindungen als auch der koordinativen Bindungen) von einem Atom zu anderen Atomen ist. Daraus folgt, daß die maximale Wertigkeit der Elemente der 2. Periode gleich 4 ist, da die maximale Elektronenanzahl in der Außenschale der Atome dieser Elemente nicht größer als 8 sein kann, was die Bildung von 4 Elektronenpaaren zuläßt.

Die Gesetzmäßigkeiten der Veränderung der Wertigkeit der Elemente der 2. Periode bei der Bildung von Verbindungen können nur mit Einschränkungen auf die Valenzzustände der Atome der Elemente der 3. Periode angewendet werden. Die Wertigkeit der Nichtmetalle dieser Periode wächst

in der Reihe der Wasserstoffverbindungen HCl , H_2S , PH_3 , SiH_4 ebenfalls von 1 bis 4. Im Unterschied zu den Elementen der 2. Periode haben die Atome dieser Elemente infolge des Vorhandenseins unbesetzter d -Orbitale jedoch mehr Möglichkeiten zur Trennung gepaarter Elektronen. Ihre Wertigkeit erreicht deshalb Werte, die gleich der Gruppennummer sind (der Gesamtanzahl der Elektronen in der Außenschale). Für Silizium und Aluminium kann dieser Wert auch größer als die Gruppennummer sein.

Weiterführende Erklärungen sollten erst bei der systematischen Behandlung der Verbindungen dieser Elemente gegeben werden. Nur so ist eine Entwicklung des Wertigkeitsbegriffs, seine Vertiefung durch sachkundige Anwendung früher erarbeiteter Vorstellungen über den Bau der Atome möglich. Die Anwendung des Wertigkeitsbegriffs im Unterricht führt zu keinerlei Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Struktur von Molekülen mit Zweizentren-, Zweielektronen- beziehungsweise Einfachbindungen. Die chemische Bindung in derartigen Molekülen kann mit Hilfe des Valenzstriches anschaulich dargestellt werden. Die Nutzung der Valenz-Bindungs-Methode zur Beschreibung der Struktur komplizierterer Moleküle ist mit ernsthaften Schwierigkeiten verbunden. Deshalb ist es zweckmäßig, die traditionellen Valenzstriche nur in solchen Fällen zu benutzen, in denen kein Widerspruch zum gegenwärtigen Stand der Wissenschaft entsteht.

Es ist offensichtlich, daß die Übertragung des Wertigkeitsbegriffs auf Verbindungen mit Ionenbeziehung jeden Sinn verliert. Auf Grund des ungesättigten Charakters der Ionenbeziehung hängt die Anzahl der entgegengesetzt geladenen Ionen im Kristall der Ionenverbindung überhaupt nicht von der Elektronenkonfiguration der beteiligten Ionen ab. Bekanntlich befindet sich beim Natriumatom wie beim Zäsiumatom ein Elektron in der Außenschale. Während ein einfach positiv geladenes Natrium-Ion im Natriumchloridkristall mit 6 Chlorid-Ionen in Wechselwirkung steht, ist ein Zäsium-Ion gleicher Ladung von acht negativ geladenen Chlorid-Ionen umgeben. Von der Ladung eines Ions her darf also keinesfalls auf die Anzahl der Bindungen im Kristallzustand geschlossen werden. Außerdem kommt die chemische Bindung zwischen den Ionen im Kristall durch eine elektrische Wechselwirkung zustande. Im Zusammenhang damit ist es nicht zulässig, in Strukturformeln dieser Verbindungen Valenzstriche zu verwenden, die für die Wiedergabe der Struktur von Stoffen mit Atombindung geeignet sind. Auch die Bruttoformeln sind für Stoffe mit Ionenbeziehung völlig unzulässig in bezug auf die Kennzeichnung der Struktur derartiger Stoffe. Klare Vorstellungen über die Struktur des Natriumchlorids ermöglicht eine andere Darstellungsart der Kristallstruktur des Natriumchlorids, aus der die Koordinationszahl 6 für beide Ionen hervorgeht: $[\text{NaCl}_{6/6}]^{3\infty}$. Die Koordination in den 3 Dimensionen des Raumes wird durch 3∞ symbolisiert.

Wesentliche Kennzeichen für Ionenverbindungen sind die Größe der Ionenladung und die Koordinationszahl. Die Ionenladung hängt von der Elektronenkonfiguration der betreffenden Atome ab. Sie gibt jedoch keine direkten Anhaltspunkte dafür, mit welcher Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen das jeweilige Ion im Kristall verbunden ist. Die Koordinationszahl in Ionenkristallen hängt nicht von der Elektronenkonfiguration der Ionen ab, sondern wird durch den Radienquotienten der Ionen bestimmt. Daraus

folgt, daß die Besonderheiten von Ionenkristallen durch die Koordinationszahl und die Ionenladung angegeben werden müssen. Die Kenntnisse über diese Zusammenhänge sind Voraussetzung für das Verständnis wesentlicher Erkenntnisse der modernen Chemie.

Die Koordinationszahl hat für Strukturbetrachtungen bei Stoffen mit Metallbindung eine besondere Bedeutung. In einem Stück metallischen Bariums ist jedes Atom durch eine nicht lokalisierte metallische Vielzentren-Bindung von 8 benachbarten Atomen umgeben. Deshalb kann aber nicht die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Barium achtwertig ist. Wie in Ionenkristallen hängt in Metallgittern die Anzahl der Teilchen, die ein bestimmtes Teilchen bindet, von der Koordinationszahl ab, deren Größe nicht in direktem Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration der Atome steht.

Mit den Begriffen Wertigkeit und Koordinationszahl können nicht alle Besonderheiten der chemischen Eigenschaften von Stoffen beschrieben werden. Wasserstoff ist im Wasserstoffmolekül einwertig, im Chlorwasserstoffmolekül ebenfalls. Im Stickstoffmolekül sowie im Ammoniak beträgt die Wertigkeit des Stickstoffs 3. Chlor ist im Chlorwasserstoff wie in der unterchlorigen Säure einwertig. Die Reaktionsfähigkeit der genannten Stoffe, die dasselbe Element im gleichen Valenzzustand enthalten, ist oft völlig verschieden voneinander. Deshalb wird an Stelle der Wertigkeit häufig der Begriff Oxydationszahl verwendet. Durch die Einführung des Begriffs Oxydationszahl in den Chemieunterricht ist es möglich, auf den Gebrauch solcher Begriffe, wie Elektrovalenz, positive und negative Wertigkeit des Elements, zu verzichten. Durch die Oxydationszahl werden Unterschiede in den Eigenschaften von Verbindungen gekennzeichnet, in denen ein und dasselbe Element verschiedene Oxydationszahlen hat.

Die Oxydationszahl eines Elements entspricht der Anzahl der Elektronen, die in Verbindungen teilweise oder vollständig von einem Atom eines Elements zum anderen Atom verschoben sind. In den Elementen fehlt eine solche Verschiebung von Elektronen. Deshalb hat die Oxydationszahl in diesem Fall den Wert ± 0 . Bei der Bildung anderer Verbindungen findet eine teilweise oder vollständige Verschiebung von Elektronen statt.

Die Oxydationszahlen der Elemente, deren Atome Elektronen teilweise oder vollständig abgeben, erhalten positive Vorzeichen. Die Oxydationszahlen der Elemente, deren Atome Elektronen teilweise oder vollständig anziehen, sind negativ. Es dürfte leicht zu verstehen sein, daß in Verbindungen mit Ionenbeziehung die Oxydationszahl der Elemente mit der Ionenladung übereinstimmt. Die Oxydationszahl wird in Form arabischer Ziffern mit dem Vorzeichen plus oder minus angegeben.

Wasserstoff hat in Verbindung mit anderen Elementen die Oxydationszahl $+1$. Ausgenommen sind bestimmte Hydride, in denen Wasserstoff mit der Oxydationszahl -1 auftritt. Die Oxydationszahl des Sauerstoffs beträgt im allgemeinen -2 , in Wasserstoffperoxid H_2O_2 dagegen -1 . Mit diesen Kenntnissen läßt sich die Oxydationszahl der Elemente in den häufigsten Verbindungen bestimmen.

In der Verbindung Kaliumpermanganat KMnO_4 hat Mangan die Oxydationszahl $+7$, im Mangan(IV)-oxid MnO_2 dagegen $+4$. In den Verbindungen der Elemente einer Periode geht die Verschiebung der Elektronen von links

nach rechts, in den Verbindungen der Elemente einer Hauptgruppe von unten nach oben vorstatten. Zum Beispiel beträgt in Phosphorpentasulfid P_2S_5 die Oxydationszahl des Phosphors +5 und die des Schwefels -2.

In den Chromverbindungen Chrom(VI)-oxid CrO_3 , Kaliumchromat K_2CrO_4 und Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ tritt Chrom in der höchsten Oxydationszahl auf. In vielen Fällen stimmen Oxydationszahl und Wertigkeit des gegebenen Elements nicht überein. Das wird bei einem Vergleich von Wertigkeit und Oxydationszahl des Stickstoffs in verschiedenen Verbindungen deutlich (Tab. 16).

Die Oxydationszahlen des Kohlenstoffs in Methan CH_4 , Methanol CH_3OH , Methanal $HCHO$, Methansäure $HCOOH$ und Kohlendioxid CO_2 betragen -4, -2, ± 0 , +2 und +4, während die Wertigkeit des Kohlenstoffs in jedem Fall 4 ist. Die Oxydationszahl wird manchmal auch durch eine gebrochene Zahl ausgedrückt. Zum Beispiel hat Stickstoff in Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 die Oxydationszahl $-\frac{1}{3}$.

Verbindung	Formel	Wertigkeit	Oxydationszahl
Ammoniak	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-N-H \end{array}$	3	-3
Hydrazin	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-N-N-H \end{array}$	3	-2
Hydroxylamin	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-N-O-H \end{array}$	3	-1
Elementarer Stickstoff	$N \equiv N$	3	± 0
Anhydrid der salpetrigen Säure	$O=N-O-N=O$	3	+3
Ammonium-Ion	$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ H-N-H \\ \\ H \end{array} \right]^+$	4	-3

Tabelle 16 Wertigkeit und Oxydationszahlen des Stickstoffs in verschiedenen Verbindungen

Besondere Bedeutung kommt der Oxydationszahl bei der Behandlung von Redoxreaktionen zu. Bei Redoxreaktionen verändert sich die Oxydationszahl von Elementen im Ergebnis eines teilweisen oder vollständigen Elektronenübergangs zwischen Atomen, Molekülen oder Ionen. Stoffe, bei denen bei einer Redoxreaktion eine Vergrößerung der Oxydationszahl der Elemente auftritt, werden Reduktionsmittel genannt. Stoffe, in denen bei einer Redoxreaktion eine Verkleinerung der Oxydationszahl der Elemente vor sich geht, sind Oxydationsmittel. Oxydation bedeutet Erhöhung, Reduktion Erniedrigung der Oxydationszahl.



**Behandlung der Abhängigkeit
der Eigenschaften von
Elektrolyten von der chemischen Bindung
und der Struktur**

Behandlung der Vorgänge beim Lösen von Elektrolyten

Zum Verständnis der Vorgänge beim Lösen von Elektrolyten in Wasser wird im allgemeinen die Wechselwirkung der Ionenverbindungen mit dem Lösungsmittel erläutert. Die Schüler erfahren zunächst, daß die polaren Wassermoleküle an die Ionen im Kristall angelagert werden und damit die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen abschwächen. Diese Aussage ist unvollständig. Wenn nämlich die Wassermoleküle befähigt sind, hydratisierte Ionen zu bilden, bleibt völlig unverständlich, warum solche Stoffe, wie Bariumsulfat BaSO_4 , Silberchlorid AgCl , praktisch in Wasser unlöslich sind.

Die Frage läßt sich beantworten, wenn der Mechanismus des Lösens eines Salzkristalls behandelt wird. Die Zerstörung eines Ionenkristalls erfordert Energie zur Aufspaltung der Bindungen zwischen den Ionen, die durch die frei werdende Energie bei der Entstehung der Bindungen zwischen den Ionen und den Wassermolekülen ausgeglichen werden kann. Wenn die Gitterenergie zwischen den Ionen im Kristall kleiner ist als die Bindungsenergie zwischen den Ionen und den Wassermolekülen, verläuft der Lösungsvorgang freiwillig. Dabei wird Energie gewonnen. Die Energiemenge ist die Differenz von Hydratisierungsenergie und Gitterenergie. Wenn die Bindungsenergie der Ionen im Kristall die Hydratisierungsenergie der Ionen nur geringfügig übersteigt, läuft der Vorgang ebenfalls ab, und zwar unter Energieaufnahme. Wenn schließlich die Bindungsenergie der Ionen im Kristall die Hydratisierungsenergie der Ionen wesentlich übersteigt, ist das Salz in Wasser praktisch unlöslich.

Der Ablauf eines freiwilligen Prozesses wird durch die Veränderung der freien Energie ΔG eines Systems angegeben. Die Veränderung der freien Energie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

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

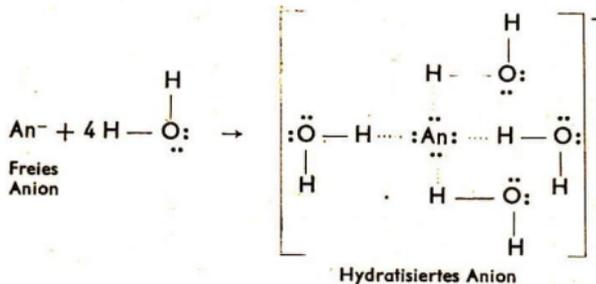
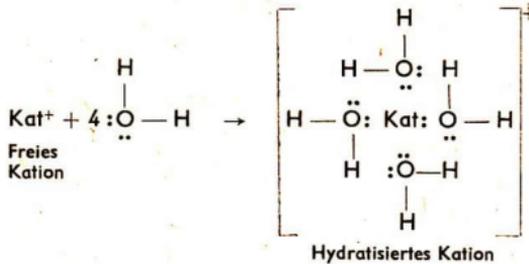
Darin ist ΔH die Veränderung der Enthalpie, T die Temperatur in Grad Kelvin und ΔS die Änderung der Entropie. Läuft ein Vorgang bei niedrigen Temperaturen ab, dann hat das Produkt $T \cdot \Delta S$ nur einen geringen Einfluß auf die Größe ΔG . In diesen Fällen kann die Richtung des Vorgangs allein durch die Reaktionsenthalpie der Reaktion hinreichend bestimmt werden. Exotherme Reaktionen sind daher wahrscheinlicher als endotherme Reaktionen. Folglich bilden sich beim Lösen von Salzen in Wasser neue Bindungen aus, und zwar zwischen den Ionen des Salzes und den polaren Wassermolekülen.

Die Gitterenergie des Natriumchlorids beträgt $752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Summe der Hydratisierungsenergien der Natrium-Ionen und Chlorid-Ionen jedoch $747 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus der Differenz von $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen beiden Größen geht hervor, daß der Vorgang unter Aufnahme einer geringen Energiemenge verläuft. Der Ordnungsgrad der Ionen im Kristall ist größer als in der Lösung. Das Anwachsen der Entropie als Ausdruck größer werdender Unordnung bewirkt die Abnahme der freien Energie des Systems. Das führt

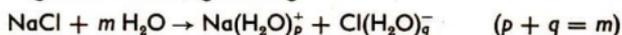
zum Lösen des Natriumchlorids. Ein anderes Verhältnis zwischen den Größen erklärt die praktische Unlöslichkeit von Salzen in Wasser. Die Gitterenergie des Silberchlorids beträgt $866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Summe der Hydratisierungsenergien der Silber-Ionen und Chlorid-Ionen nur $820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Gitterenergie kann also durch die Hydratisierungsenergie der Ionen, die um $66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner als die Gitterenergie ist, nicht kompensiert werden. Das Wachstum der Entropie infolge Ansteigens der Unordnung führt in diesem Fall nicht zu dem selben Effekt wie beim Lösen des Natriumchlorids. Deshalb ist Silberchlorid in Wasser praktisch unlöslich. Für Natriumchlorid ist die Bildung hydratisierter Ionen beim Lösen in Wasser günstig. Im Gegensatz dazu ist für Silberchlorid ein energetisch stabiler Zustand vorhanden, wenn sich die Ionen nicht in wäßriger Lösung, sondern im Kristallzustand befinden.

Die Entstehung von Bindungen zwischen Ionen und polaren Molekülen des Wassers wird beim Lösen von Kupfer(II)-sulfat CuSO_4 deutlich. Wasserfreies Kupfer(II)-sulfat ist ein weißer kristalliner Stoff. Durch Wechselwirkung mit Wasser entstehen hydratisierte Ionen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, die die Lösung blau färben. Offensichtlich werden bei der Wechselwirkung von Ionenverbindungen mit Wasser qualitativ neue Teilchen gebildet, die eine andere Zusammensetzung, eine andere Struktur und andere Eigenschaften als die ursprünglichen Ionen besitzen.

Die chemischen Bindungen in hydratisierten Ionen zwischen Kationen und Wassermolekülen sind vielfach koordinative Bindungen, in hydratisierten Anionen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Entstehung der hydratisierten Ionen läßt sich wie folgt darstellen:

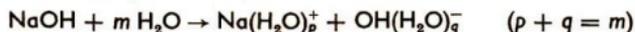


Für den Gesamtvorgang der Wechselwirkung von Natriumchlorid mit Wasser gilt folgende Reaktionsgleichung:



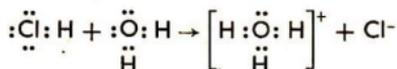
Normalerweise wird in chemischen Gleichungen für die elektrolytische Dissoziation die Bildung von hydratisierten Ionen nicht berücksichtigt. Die Symbole für die Ionen können sich dann auf die Lösung der Ionenverbindung oder auf den Ionenkristall beziehen.

Auch beim Lösen typischer Basen kommt es zur Bildung hydratisierter Ionen infolge Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und den Ionen der betreffenden Kristallgitter.



Beim Auflösen von Natriumhydroxid wird eine große Energiemenge frei. Die Hydratisierungsenergie der Natrium- und Hydroxid-Ionen übersteigt also die Gitterenergie des Natriumhydroxids beträchtlich.

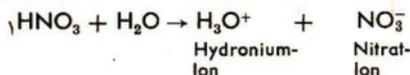
Bei der Auflösung von Wasserstoffverbindungen mit polarer Atombindung im Molekül entstehen ebenfalls qualitativ neue Teilchen. Bei der Wechselwirkung von Chlorwasserstoff mit Wasser binden die Wassermoleküle die polar-an Chloratome gebundenen Wasserstoffatome.



Die entstandenen Teilchen stellen hydratisierte Wasserstoff-Ionen dar. Die Chlorid-Ionen werden dabei ebenfalls hydratisiert und bilden Teilchen des Typs $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Die Reaktionsenthalpie beim Lösen von Chlorwasserstoff in Wasser beträgt $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das bedeutet, daß die Gesamtenergie der Bindungen zwischen Wasserstoff- und Chlorid-Ionen und Wassermolekülen um $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer ist als die Bindungsenergie im gasförmigen Chlorwasserstoff. Auch beim Lösen der Wasserstoffverbindungen anderer Nichtmetalle der VII. und VI. Hauptgruppe geht eine Hydratisierung der Wasserstoff-Ionen vonstatten.

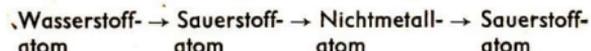
Folglich erhält man im Ergebnis der Wechselwirkung sowohl zwischen Ionenverbindungen und Wasser als auch zwischen Wasserstoffverbindungen mit polarer Atombindung und Wasser Lösungen, die qualitativ neue Teilchen enthalten — hydratisierte Ionen. Der Mechanismus des Lösevorgangs ist jedoch in beiden Fällen unterschiedlich. Darauf muß man die Schüler aufmerksam machen. Der Unterschied läßt sich aus der Struktur der Stoffe ableiten. Kristalle der Ionenverbindungen sind aus Ionen zusammengesetzt. Als Folge der Wechselwirkung mit Wasser erfolgt eine Aufspaltung der Bindungen zwischen den Ionen. Beim Lösen werden Teilchen hydratisiert, die im wasserfreien Zustand Bestandteile eines Kristalls waren. In Molekülen von Wasserstoffverbindungen mit polarer Atombindung gibt es keine Ionen. Ionen treten erst im Ergebnis der Wechselwirkung mit Wasser, und zwar als hydratisierte Ionen auf. Das Wasser bewirkt in diesem Fall eine grundlegende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe, die Bildung von hydratisierten Teilchen.

Die Entstehung hydratisierter Ionen läßt sich auch an Hand der Wechselwirkung sauerstoffhaltiger Säuren mit Wasser zeigen. Als Beispiel kann das Lösen von Salpetersäure in Wasser dienen. Die Bindungen zwischen den Atomen im Molekül dieses Stoffes sind polare Atombindungen. Auf der Grundlage von schon früher getroffenen Feststellungen gelangen die Schüler zu der Einsicht, daß die Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom am meisten polar ist. Bei Einwirkung von Wasser erfolgt Aufspaltung eben dieser Bindung.



Auch die Nitrat-Ionen liegen in Lösung hydratisiert vor. Die Zusammensetzung wäre deshalb genau durch die Formel $\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ausgedrückt. Gewöhnlich beläßt man es jedoch bei der einfacheren Formel NO_3^- .

Den Schülern ist klarzumachen, daß in den Molekülen der sauerstoffhaltigen Säuren die Wasserstoffatome nicht unmittelbar mit dem Nichtmetallatom verknüpft sind, sondern immer folgende Verkettung der Atome vorliegt:



Die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung ist polarer als die Nichtmetall-Sauerstoff-Bindung. Die Schüler müssen außerdem den Unterschied zwischen den Molekülen der wasserfreien Säuren und ihren wäßrigen Lösungen wie auch zwischen den Säuren und ihren Salzen erfassen.

1. In den Molekülen der wasserfreien Säuren fehlen die Ionen, die für die wäßrigen Lösungen der Säuren typisch sind.
2. Salze enthalten im Unterschied zu den Säuremolekülen im festen Zustand Ionen.

Das Kristallgitter eines Salzes besteht aus Kationen der Metalle und Anionen. Aus diesem Grund lassen sich die Strukturformeln der Salze nicht so entwickeln, daß man in den Säuremolekülen Wasserstoff durch Metalle ersetzt. Die Bindungen in Säuren und Salzen stimmen nicht überein.

Die Behandlung des Dissoziationsvorgangs für sauerstoffhaltige Säuren muß Klarheit darüber schaffen, daß im Ergebnis der Wechselwirkung mit Wasser Teilchen entstehen, die in den Molekülen der wasserfreien Stoffe nicht vorhanden waren. In wasserfreier Salpetersäure treten weder Wasserstoff- noch Nitrat-Ionen auf. Diese Ionen bilden sich erst infolge der Bindung eines Protons aus dem Salpetersäuremolekül durch ein Wassermolekül. Dabei wird die am meisten polare Bindung in dem Säuremolekül aufgesprengt. Es ist der Vorbehalt zu machen, daß man das Hydronium-Ion H_3O^+ gewöhnlich als H^+ schreibt, und darunter versteht, daß in wäßriger Lösung dieses Ion hydratisiert existiert, also mit einem Wassermolekül verbunden ist. Das Hydronium-Ion ist in wäßriger Lösung noch zusätzlich durch Wassermoleküle hydratisiert. Bestimmten Angaben zufolge werden noch drei Moleküle Wasser angelagert, wodurch sich der Komplex $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ bildet.

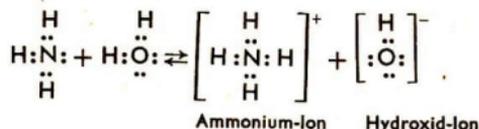
Als Beispiel sei die Reaktion von Schwefelsäure mit Wasser genannt:



Die erwähnten Beispiele belegen, daß beim Lösen von Wasserstoffverbindungen der VII. und VI. Hauptgruppe wie auch der sauerstoffhaltigen Säuren eine Aufspaltung der Bindung im Molekül an der Stelle des Säurewasserstoffs und die Bildung von Teilchen mit neuen chemischen Bindungen erfolgen. Die Hydronium-Ionen sind es, die die Säureeigenschaften in wäßrigen Lösungen ausmachen.

Zu den Säuren gehören demnach die Stoffe, die beim Lösen in Wasser positiv geladene Hydronium-Ionen bilden.

Eine Wasserstoffverbindung mit polarer Atombindung, die hydratisierte Hydroxid-Ionen bildet, ist Ammoniak. Der Mechanismus für die Entstehung neuer Teilchen bei Wechselwirkung von Ammoniak mit Wasser läßt sich auf folgende Weise darstellen:



Die Gleichung besagt, daß im Ergebnis der Wechselwirkung des Ammoniaks mit Wasser nach dem Donator-Akzeptor-Mechanismus eine vierte Bindung zwischen Stickstoffatom und einem dem Wassermolekül entzogenen Proton entsteht. Das so erhaltene Ammonium-Ion NH_4^+ hat eine positive Ladung, da das den Wasserstoff im Wassermolekül bindende Elektronenpaar beim Sauerstoffatom des Hydroxid-Ions verbleibt.

Die Behandlung der Wechselwirkung der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle mit Wasser läßt Schlußfolgerungen über den Einfluß des Grades der Polarität einer Bindung auf die Eigenschaften zu. Die am stärksten polare Atombindung besitzt Fluorwasserstoff HF. Beim Lösen dieses Stoffes in Wasser entsteht eine Säure.



Die Polarität der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Ammoniakmolekül ist kleiner als die Polarität der Fluor-Wasserstoff-Bindung. Deshalb führt das Lösen von Ammoniak in Wasser zu einer Base.



Stellt man die drei angeführten Wasserstoffverbindungen typischer Nichtmetalle der zweiten Periode einander gegenüber, läßt sich die folgende Gesetzmäßigkeit erkennen:

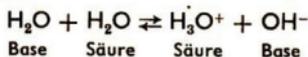


Gegenüber Fluorwasserstoff hat Wasser die Eigenschaften einer Base, es lagert unter Bildung von Hydronium-Ionen Protonen an. Da auch Ammoniak

Protonen anlagert, müssen ihm Wasser gegenüber die Eigenschaften einer Base zugeschrieben werden. Wasser selbst erweist sich demnach Ammoniak gegenüber als Säure. Auf diese Weise lassen sich die amphoteren Eigenschaften des Wassers verdeutlichen. Die geringe Dissoziation der Wassermoleküle wird durch ihre Wechselwirkung untereinander bedingt und liefert äquivalente Mengen Ionen—Träger der Säureeigenschaften (Hydronium-Ionen) und Träger der Baseigenschaften (Hydroxid-Ionen).



Eines der beiden Wassermoleküle trägt die Säure-, das andere die Baseeigenschaften.



Im Methanmolekül fehlen beim Kohlenstoffatom einsame Elektronenpaare.



Im Unterschied zu Ammoniak können bei Methan deshalb keine basischen Eigenschaften auftreten. Man möchte annehmen, daß Wasser Methan Protonen entreißt. Dazu wäre aber eine ausreichende Polarität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung nötig. In Wirklichkeit ist diese Bindung im Methanmolekül sehr schwach polar; sie kommt einer typischen Atombindung fast gleich. Aus diesem Grund ist Methan keine Säure und in Wasser praktisch unlöslich. Daraus kann abgeleitet werden, daß Moleküle mit typisch kovalenter Bindung (Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle) bei Einwirkung von Wasser keinen Veränderungen unterliegen. Eine geringe Löslichkeit solcher Stoffe in Wasser wird durch zwischenmolekulare Wechselwirkung und nicht durch Ionenbildung hervorgerufen.

Die Schüler können nun zu folgender Verallgemeinerung geführt werden: Beim Lösen von Stoffen mit Ionenbeziehung und stark polarer Atombindung in Wasser erfolgen Aufspaltung der Ionenbeziehung und stark polare Atombindung und Bildung von positiven und negativen Ionen in der Lösung. Die Eigenschaft des Wassers, mit solchen Stoffen Ionen zu bilden, wird durch die polare Struktur seiner Moleküle bewirkt.

Der Einfluß der Polarität der Moleküle des Lösungsmittels auf die Ionenbildung kann an Hand einer Untersuchung der Leitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff in Wasser und in Benzol demonstriert werden. Die Experimente zeigen, daß die zweite Lösung den elektrischen Strom nicht leitet. Wenn aber zu dieser Lösung Wasser hinzugefügt wird, beobachtet man nach Schütteln des Reagenzglases eine Ionenbildung (die Glühlampe leuchtet auf). Das zeugt davon, daß die Fähigkeit zur Ionisierung von Stoffen mit Ionenbeziehung und stark polarer Atombindung solchen Lösungsmitteln eigen ist, deren Moleküle eine polare Struktur besitzen.

Man kann auf eine Regel verweisen: „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“. Stoffe mit stark polarer Bindung lösen sich in polaren Lösungsmitteln. Stoffe mit unpolarer Bindung lösen sich nur in unpolaren Lösungsmitteln.

Der Einfluß der Polarität der chemischen Bindung in den Molekülen des Lösungsmittels auf die Ionenbildung wird durch eine Gegenüberstellung ihrer Dielektrizitätskonstanten deutlich, die in Tabelle 17 aufgeführt sind.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Ionenbildung
Blausäure	36	äußerst schwach
Wasser	80	sehr stark
Äthanol	25	mittelstark
Ammoniak (flüssig)	23	mittelstark
Diäthyläther	4,1	sehr schwach
Benzol	2,1	geringfügig

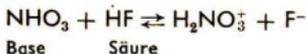
Tabelle 17 Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und Ionenbildung

Der Wert der Dielektrizitätskonstante, der besonders von den Dipoleigenschaften der Stoffe abhängt, hat Einfluß auf die Ionenbildung durch das Lösungsmittel.

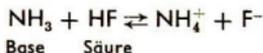
Bei Wechselwirkung eines gelösten Stoffes mit Wasser verringern sich die elektrischen Anziehungskräfte der Teilchen um das Achtzigfache. Wenn zum Beispiel Moleküle des Typs HCl in Wasser gelangen, werden die Pole dieser Moleküle von Wassermolekülen eingehüllt, was die Bindung in den Molekülen des gelösten Stoffes abschwächt. Die Folge davon ist, daß bei relativ geringen Einflüssen (Temperatur) ein Zerfall in Ionen möglich ist (→ Abb. 10, S. 26).

Auch flüssiger Fluorwasserstoff hat die Eigenschaft, Ionen zu bilden. Seine Dielektrizitätskonstante ist etwa so groß wie die des Wassers. Im Unterschied zu Wasser jedoch, das ein amphoter (amphotropes) Lösungsmittel darstellt, besitzt flüssiger Fluorwasserstoff saure (protogene) Eigenschaften, also ein großes Bestreben zur Abgabe von Protonen an andere Stoffe. Deshalb reagieren viele Stoffe, die beim Lösen in Wasser Säureeigenschaften haben, in flüssigem Fluorwasserstoff als Lösungsmittel wie Basen.

Wasserfreie Salpetersäure entzieht beim Lösen in Fluorwasserstoff diesem Protonen und bildet positive Nitronium-Ionen $H_2NO_3^+$.

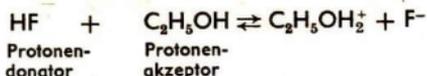


Beim Lösen von Ammoniak in flüssigem Fluorwasserstoff entstehen Ammonium-Ionen NH_4^+ .

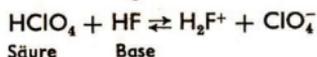


Die stärker ausgeprägten protonenabspaltenden Eigenschaften des Fluorwasserstoffs kommen auch darin zum Ausdruck, daß er als Lösungsmittel zur Ionisierung sogar solcher Stoffe befähigt ist; die sich Wasser gegenüber indifferent verhalten.

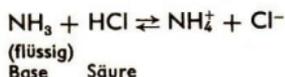
Beim Lösen von Alkohol in Fluorwasserstoff zum Beispiel kommt es zur Ionenbildung.



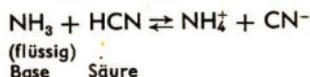
Nur sehr starke Säuren, zum Beispiel HClO_4 , bewahren in flüssigem Fluorwasserstoff ihre Säureeigenschaften.



Zu den Lösungsmitteln mit basischen (protophilen) Eigenschaften gehört flüssiges Ammoniak, dessen Moleküle eine deutlich ausgeprägte Protonenaffinität besitzen. In flüssigem Ammoniak erfolgt ebenso wie in Wasser eine Ionisierung vieler Stoffe.



Die stark protophilen Eigenschaften des Lösungsmittels flüssiges Ammoniak bewirken auch, daß sich viele in wäßriger Lösung schwache Säuren in flüssigem Ammoniak wie sehr starke Säuren verhalten.

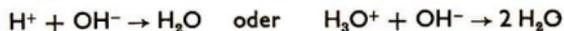


Je stärker die protophilen Eigenschaften des Lösungsmittels, desto stärker ist die Säure, die mit diesem Lösungsmittel in Wechselwirkung tritt.

Ein und derselbe Stoff hat in bestimmten Lösungsmitteln Eigenschaften eines schwachen Elektrolyten (Säuren oder Basen), in anderen Lösungsmitteln dagegen verhält er sich wie ein starker Elektrolyt.

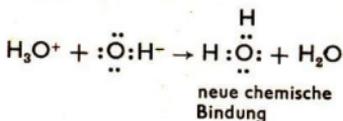
Aus den aufgeführten Beispielen läßt sich ableiten, daß die Bestimmung der Säuren und Basen als Elektrolyte, die unter Bildung von Wasserstoff- beziehungsweise Hydroxid-Ionen dissoziieren, nur für wäßrige Lösungen gilt. Die Eigenschaften eines Stoffes in Lösung hängen nicht nur von seiner eigenen Struktur und seinen eigenen Eigenschaften, sondern auch von den Eigenschaften und der Struktur des Lösungsmittels ab.

Bei der Behandlung der Eigenschaften der wichtigsten Klassen anorganischer Verbindungen bietet es sich an, die Abhängigkeit der Eigenschaften der Stoffe von der Art der chemischen Bindung zu zeigen. Die Fähigkeit der Basen beispielsweise, mit Säuren zu reagieren, wird gewöhnlich durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben:



Man weist darauf hin, daß die charakteristischen Eigenschaften der Lösungen von Basen durch das Auftreten von Hydroxid-Ionen in diesen Lösungen bedingt werden. Diese Feststellung läßt sich hier etwas erweitern, indem man darauf eingeht, daß die Besonderheit der Struktur des Hydroxid-Ions durch einsame Elektronenpaare beim Sauerstoffatom bestimmt wird und das Hydroxid-Ion auf Grund dieser Elektronenpaare zur Ausbildung neuer chemischer Bindungen befähigt ist. Eine neue stabile chemische

Bindung entsteht auch bei der Reaktion von Hydroxid-Ionen mit Hydronium-Ionen (Neutralisation).



Das Hydroxid-Ion besitzt eine größere Protonenaffinität als das Wassermolekül. Deshalb kann die Abspaltung eines Protons aus einem Hydronium-Ion erfolgen.

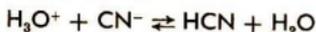
Basische Eigenschaften haben auch andere Stoffe sowie Ionen, wenn sie in der Lage sind, Elektronenpaare für die Ausbildung neuer Bindungen zur Verfügung zu stellen. Mit anderen Worten, Basen sind Donatoren von Elektronenpaaren. Unter diesem Aspekt ist nicht Natriumhydroxid als Ganzes im eigentlichen Sinne Base, sondern das Hydroxid-Ion, das wegen seiner freien Elektronenpaare neue chemische Bindungen ausbilden kann.

Die Eigenschaft des Karbonat-Ions, mit Säuren zu reagieren, wird ebenfalls durch die Anwesenheit eines einsamen Elektronenpaares bedingt. Durch Anlagerung eines Protons entsteht ein stabileres Teilchen, das Hydrogencarbonat-Ion HCO_3^- :



Als Basen sind demnach alle Teilchen mit freien Elektronenpaaren zu bezeichnen, die mit einem Proton eine stabilere Bindung eingehen können als mit dem Lösungsmittelmolekül.

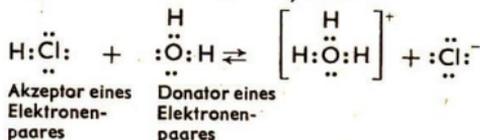
Bei der Reaktion von starken Säuren mit Cyanidlösungen verhält sich das Cyanid-Ion wie eine Base:



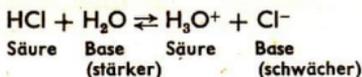
Auch das Azetat-Ion hat in wässriger Lösung basische Eigenschaften:



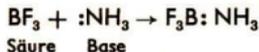
Die noch bedeutend größere Protonenaffinität des Ions NH_2^- erklärt, warum Amide (z. B. KNH_2) in flüssigem Ammoniak stärker basische Eigenschaften haben als Alkalimetallhydroxide (z. B. Kaliumhydroxid) in wässriger Lösung. Die Definition von Basen als Donatoren von Elektronenpaaren (oder Akzeptoren von Protonen) führt zu dem Schluß, daß Säuren Akzeptoren von Elektronenpaaren (oder Protonendonatoren) sind:



Die Protonenaffinität eines Wassermoleküls ist somit größer als die eines Chlorid-Ions. Deshalb ist diese Reaktion vom Standpunkt der Säure-Base-Theorie nach Brönsted als Verdrängung einer schwächeren Base (Chlorid-Ion) durch eine stärkere Base (Wassermolekül) zu betrachten.

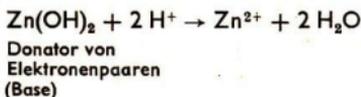


Genauso wie neben Hydroxid-Ionen auch andere Teilchen als Donatoren von Elektronenpaaren auftreten, sind nicht nur Protonen Akzeptoren von Elektronenpaaren. So bildet sich bei der Reaktion von Bortrifluorid mit gasförmigem Ammoniak ein Anlagerungsprodukt.

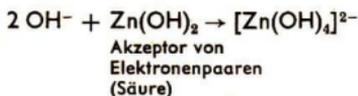


Säuren können demnach auch Stoffe sein, die überhaupt keinen Wasserstoff enthalten.

Die Definition der Basen und Säuren als Donatoren beziehungsweise Akzeptoren von Elektronenpaaren erklärt auch die amphoteren Eigenschaften von Stoffen. So verbinden sich die Wasserstoff-Ionen einer Säure beim Lösen von Zinkhydroxid mit den Hydroxid-Ionen, weil dadurch stabilere Bindungen entstehen.



Bei der Reaktion mit Basen bildet das Zinkhydroxid neue Bindungen mit den Elektronenpaaren der Hydroxid-Ionen und erweist sich somit als Akzeptor von Elektronenpaaren.



Das Wesen der Neutralisationsreaktion besteht folglich in der Bildung chemischer Bindungen durch Wechselwirkung von Säuren mit Basen. Diese allgemeineren Anschauungen über die Natur der Säure-Base-Wechselwirkung wurden hier nicht dargelegt, um dem Lehrer deren Behandlung im Chemieunterricht der Schule zu empfehlen. Sie wurden gegeben, um einer gewissen Enge und Beschränktheit sowie einem absoluten Charakter in den Schlußfolgerungen vorzubeugen, wie sie in der Unterrichtspraxis sehr oft vorkommen. Wenn die Schüler zum Beispiel wissen, daß die basischen Eigenschaften durch Hydroxid-Ionen in wäßrigen Lösungen bedingt werden, ist der Weg zur Weiterentwicklung und Erweiterung des Wissens weitgehend versperrt. Wenn aber gezeigt wird, daß die basischen Eigenschaften des Hydroxid-Ions durch die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares bedingt werden, sind die Schüler nicht überrascht, wenn diese Eigenschaften auch viele andere Ionen haben können und auch Moleküle, die zur Bildung chemischer Bindungen mit Akzeptoren von Elektronenpaaren befähigt sind. Es reicht nicht aus, diese oder jene Stoffeigenschaften mit der Spezifik der Zusammensetzung der Stoffe zu begründen. Man muß in einer zugänglichen Form den Schülern erläutern, inwiefern diese Stoffeigenschaften von der Struktur und der Art der chemischen Bindung abhängen.

2

Behandlung von Austausch- und Verdrängungsreaktionen in Elektrolytlösungen

Die Behandlung von Reaktionen in wäßrigen Lösungen gestattet es, die Bedeutung der Natur und der Festigkeit der Bindung für die Richtung dieser Wechselwirkungen zu zeigen. Bekanntlich führen viele Austauschreaktionen der Elektrolyte in Lösungen zur Bildung unlöslicher Produkte, zur Bildung von Verbindungen mit einer stabilen chemischen Bindung. Eine Bariumchloridlösung enthält hydratisierte Barium-Ionen $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ und hydratisierte Chlorid-Ionen $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_m^-$, und in einer Natriumsulfatlösung befinden sich hydratisierte Natrium-Ionen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_p^+$ und hydratisierte Sulfat-Ionen $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_q^{2-}$. Beim Zusammengießen der Lösungen bildet sich infolge einer Wechselwirkung zwischen Barium- und Sulfat-Ionen Bariumsulfat, in dessen Kristallen die chemische Bindung zwischen den Barium-Ionen Ba^{2+} und Sulfat-Ionen SO_4^{2-} entschieden fester ist als ihre vorherige Bindung mit Hydrathüllen.

Ein Zusammentreffen der hydratisierten Natrium- und Chlorid-Ionen führt nicht zur Niederschlagsbildung, da die Bindungsenergie der Natrium-Ionen Na^+ und Chlorid-Ionen Cl^- im Kristall die Summe ihrer Hydratisierungsenergie nur wenig übersteigt. Die Kenntnis der Ursachen für die Niederschlagsbildung bei chemischen Reaktionen ermöglicht den Schülern, selbständig zu erklären, warum beim Vereinigen der Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat kein unlösliches Produkt entsteht. Es ist klar, daß in solchen Fällen der Wert für die Summe der Hydratisierungsenergien der Ionen größer ist als für die Bindungsenergie der Ionen in den Kristallen der betreffenden Stoffe.

In Fällen, in denen die Hydratisierungsenergie der Ionen etwas geringer als die Bindungsenergie der Ionen im Kristall ist, verhindert die ungeordnete Bewegung der Ionen in der Lösung die Bildung eines Niederschlags. Deshalb fällt bei Austauschreaktionen in Elektrolytlösungen ein Niederschlag nur dann, wenn Ionen vorliegen, deren Bindungsenergie im Kristall wesentlich größer als die Summe ihrer Hydratisierungsenergien ist.

Es sollen jetzt die Gesetzmäßigkeiten bei Verdrängungsreaktionen zwischen Metallen und Säurelösungen sowie zwischen Metallen und Salzlösungen eingehender besprochen werden. Gewöhnlich werden die Gesetzmäßigkeiten dieser Wechselwirkungen mit der unterschiedlichen Reaktivität der Metalle erklärt. Das Wesen dieser Reaktivität wird jedoch nicht immer richtig dargestellt. So zieht man zum Beispiel aus der Tatsache, daß in der Gruppe der Alkalimetalle die aufzuwendende Energie für die Abspaltung eines Elektrons von oben nach unten abnimmt, den Schluß, die Reaktivität wachse von Lithium bis Zäsium an. Es muß so völlig unverständlich bleiben, warum Lithium in der elektrochemischen Spannungsreihe vor Kalium und Kalzium vor Natrium stehen. Schwierigkeiten ähnlicher Art treten bei der Beantwortung der Frage auf, warum sich die Werte der Bildungsenthalpien der Fluoride und Oxide der Alkalimetalle in der Richtung Lithium bis Zäsium verringern, während die Bildungsenthalpien der Chloride in der gleichen Richtung anwachsen.

Die Probleme bei der Erörterung dieser und analoger Fragen resultieren daraus, daß ein Leitsatz von *D. I. Mendelejew* nicht immer beachtet wird. Danach widerspiegelt das Gesetz der Periodizität die Eigenschaften der Elemente im Sinne von Atomarten und nicht die Eigenschaften der elementaren Stoffe.¹

Die Eigenschaften der elementaren Stoffe stimmen nicht immer mit denen der sie bildenden Atomarten überein, sondern hängen noch von anderen Faktoren ab — unter anderem von der Struktur, von der Zusammensetzung und von der Art der chemischen Bindung. Der Versuch, das Verhalten der elementaren Stoffe lediglich aus dem Bau der Atome abzuleiten, ist deshalb nicht gerechtfertigt.

Die Gesetzmäßigkeiten der Veränderung der Eigenschaften der elementaren Stoffe sollen am Beispiel der Alkalimetalle erörtert werden. Wenn man sagt, daß die Reaktivität dieser Elemente von oben nach unten wächst, denkt man an die Energiemenge, die zur Loslösung eines Elektrons vom Atom und seine Entfernung auf einen unendlich großen Abstand erforderlich ist. Die Energien der stufenweisen Ionisierung werden Ionisierungspotentiale genannt — das sind die zur Abtrennung des ersten, zweiten, dritten Elektrons vom Atom aufzuwendenden Potentiale. Tabelle 18 enthält die Werte der ersten Ionisierungspotentiale der Alkalimetalle.

Elemente	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Zäsium
Ionisierungspotential in $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$	5,36	5,13	4,33	4,18	3,92

Tabelle 18 Erste Ionisierungspotentiale der Alkalimetallatome

Die Ionisierungspotentiale nehmen in der Richtung Lithium–Zäsium ab. Eine Loslösung des Elektrons ist bei Lithium am schwersten und bei Zäsium am leichtesten. Deshalb spricht man auch davon, daß die Reaktivität der Alkalimetalle von Lithium bis Zäsium steigt. Man darf aber nicht vergessen, daß aus dem Ionisierungspotential die Festigkeit der Bindung des Elektrons im Atom ersichtlich ist. Man kann von der Größe des Ionisierungspotentials nicht auf den Energieeffekt von Reaktionen schließen, in deren Verlauf Verbindungen aus elementaren Stoffen entstehen. Lithium zum Beispiel geht mit Fluor eine stabilere Verbindung ein (Bildungsenthalpie $612,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) als Natrium (Bildungsenthalpie $569,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Kalium (Bildungsenthalpie $562,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Elementare Stoffe bestehen aus gleichartigen Teilchen, die durch chemische Bindung miteinander verknüpft sind. Deshalb erfordert der Übergang von einem elementaren Stoff zu Einzelatomen (im gasförmigen Zustand) die Aufwendung einer bestimmten Energiemenge zur Aufspaltung der chemischen Bindungen.

¹ *Mendelejew, D. I.*: Das Gesetz der Periodizität. Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1958, S. 321 (russ.).

Der Umwandlungsprozeß Metall (als elementarer Stoff) — hydratisierte Ionen läßt sich in folgende Teilschritte aufgliedern:

- Die Aufspaltung der Bindungen im Metallkristall, also die Umwandlung der Aggregation in Einzelatome erfordert Energie, die gleich der Sublimationsenergie ist.
- Zur Loslösung je eines Elektrons von den Atomen bedarf es der Ionisierungsenergie.
- Die Wechselwirkung der erhaltenen Ionen mit Wasser setzt Energie frei, Hydratisierungsenergie.

Die Werte der genannten Größen sind für die Alkalimetalle in Tabelle 19 zusammengestellt.

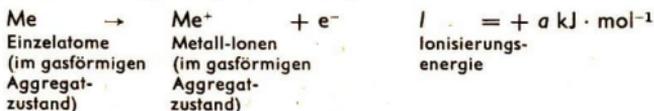
Elementare Stoffe	Energie in eV · mol ⁻¹			
	Sublimationsenergie	Ionisierungsenergie	Hydratisierungsenergie	Algebraische Summe
Lithium	+ 1,54	+ 5,36	- 4,87	+ 2,03
Natrium	+ 1,14	+ 5,13	- 4,08	+ 2,19
Kalium	+ 0,95	+ 4,33	- 3,21	+ 2,07
Rubidium	+ 0,90	+ 4,18	- 3,02	+ 2,06
Zärium	+ 0,83	+ 3,92	- 2,70	+ 2,05

Tabelle 19 Sublimationsenergien, Ionisierungsenergien und Hydratisierungsenergien der Alkalimetalle

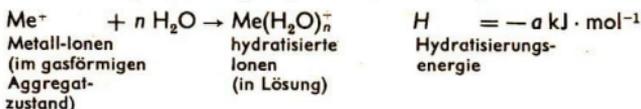
Um 1 mol eines festen Metalls in den gasförmigen Zustand zu überführen, muß also Energie zur Aufspaltung aller Bindungen im Kristallgitter aufgewendet werden.



Zur Abtrennung je eines Elektrons von den Atomen in 1 mol des gasförmigen Metalls ist die Ionisierungsenergie aufzubringen.



Schließlich werden bei Wechselwirkung gasförmiger Metall-Ionen mit Wasser unter Freisetzung von Energie hydratisierte Ionen gebildet.



Aus den Darlegungen geht insgesamt hervor, daß die Umwandlung eines festen Metalls in den Zustand hydratisierter Ionen — gedanklich in drei Einzelvorgänge zerlegt — um so wahrscheinlicher ist, je kleiner die algebraische Summe der Werte der drei betrachteten Größen (Tab. 19) ist.

Bei eingehender Analyse der Tabelle wird deutlich, daß die nötige Energie zur Umwandlung eines Metalls in den Ionenzustand von Lithium bis Zäsium abnimmt. Die Hydratisierungsenergie der Ionen ist für Lithium wegen des kleinen Radius größer als für die Ionen der anderen Metalle. Deshalb ist — ungeachtet der größeren Sublimations- und Ionisierungsenergie — die Überführung dieses Alkalimetalls in hydratisierte Ionen energetisch günstiger als in den anderen Fällen.

Die Umwandlung der festen Metalle in hydratisierte Ionen kann nicht freiwillig ablaufen, da für ihre Realisierung Energie benötigt wird. Sie ist nur möglich, wenn gleichzeitig eine Reaktion abläuft, bei der eine entsprechend große Energiemenge frei wird. Die Bildung von Wasserstoffmolekülen aus hydratisierten Wasserstoff-Ionen stellt eine solche Reaktion dar.

Es soll eine saure Lösung der Wasserstoff-Ionenaktivität 1 betrachtet werden, also eine Lösung, die 1 mol Wasserstoff-Ionen in 1000 g Wasser enthält. Zur Bestimmung der Energiebilanz für die Reaktion zwischen Metall und Säurelösung sind folgende Komponenten zu berücksichtigen:

a) Dehydratisierungsenergie für 2 mol Hydronium-Ionen, also die Energie, die zur Lösung aller Bindungen zwischen Protonen und polaren Wassermolekülen aufzubringen ist.



b) Bindungsenergie zwischen Elektronen und Protonen (für 2 mol), also die Energie, die beim Ablauf des folgenden Vorgangs frei wird.



c) Rekombinationsenergie für die Molekülbildung aus Wasserstoffatomen, also die Energie, die bei der Vereinigung von 2 mol atomarem Wasserstoff frei wird.



Die Größen sind in Tabelle 20 enthalten.

Teilvorgänge	Reaktionsgleichungen	Energie in eV · mol ⁻¹
Dehydratisierung von Hydronium-Ionen	$2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 21,74
Anlagerung von Elektronen an Protonen	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}$	- 27,20
Bildung von Molekülen aus Atomen	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	- 4,48
Algebraische Summe		- 9,94

Tabelle 20 Energiecharakteristik für die Umwandlung von Hydronium-Ionen in molekularen Wasserstoff

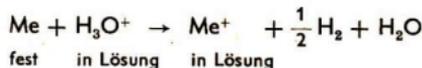
Die algebraische Summe der Werte zeigt, daß bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus saurer Lösung (Ionenaktivität 1) je Mol 9,94 eV frei werden.

Danach stellt man die Gesamtenergie zur Umwandlung eines Mols des jeweiligen Alkalimetalls in hydratisierte Ionen und die Energiemengen, die bei der Dehydratisierung eines Mols Hydronium-Ionen mit Bildung von molekularem Wasserstoff frei werden, einander gegenüber (Tab. 21).

Alkali- metalle	Energie in eV · mol ⁻¹		
	E ₁ Energie für die Um- wandlung von 1 mol des festen Metalls in hydratisierte Ionen	E ₂ Energie bei der Um- wandlung von 1 mol Hydronium-Ionen in molekularen Wasser- stoff	Energie- bilanz E ₁ + E ₂
Lithium	+ 2,03	- 4,97	- 2,94
Natrium	+ 2,19	- 4,97	- 2,78
Kalium	+ 2,07	- 4,97	- 2,90
Rubidium	+ 2,06	- 4,97	- 2,91
Zäsium	+ 2,05	- 4,97	- 2,92

Tabelle 21 Energiecharakteristik für die Wechselwirkung der Alkalimetalle mit Hydronium-Ionen

Die Energiebilanz $E_1 + E_2$ weist aus, welche Energiemenge bei der Reaktion von 1 mol des Alkalimetalls mit 1 mol Hydronium-Ionen in saurer Lösung (Aktivität der Wasserstoff-Ionen 1) frei wird. Diese Größe ist der Reaktionsenthalpie der betreffenden Reaktion äquivalent.



Der größte Energiebetrag wird bei der Reaktion von Lithium mit verdünnten Säuren frei.



Somit ist Lithium Hydronium-Ionen gegenüber das reaktionsfähigste Alkali-
metall und in dieser Beziehung das reaktionsfähigste Metall überhaupt.

Die Reaktivität des Lithiums wird durch die große Hydratisierungsenergie seiner Ionen (die Bindungsenergie mit polaren Wassermolekülen) bestimmt.

Eine hohe Hydratisierungsenergie ist auch den Wasserstoff-Ionen (Protonen) eigen. Ihre Größe beträgt $-10,87 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$. In der Tabelle 20 ist der doppelte Wert der Dehydratisierungsenergie ($21,74 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$) angegeben. Jedoch darf daraus auf keinen Fall eine entsprechend große Reaktivität des elementaren Stoffes abgeleitet werden. Es ist so, daß atomarer Wasserstoff eine hohe Ionisierungsenergie von $13,6 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt (Energie, die aufzuwenden ist) und außerdem eine hohe Dissoziationsenergie der Atome im

Molekül von $2,24 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Energie, die ebenfalls aufzuwenden ist). Würde Wasserstoff in freier Form aus Einzelatomen bestehen, wären für die Umwandlung eines Mols in hydratisierte Ionen $2,73 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$, das heißt, nur $0,7 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ mehr als bei Lithium erforderlich. Die Umwandlung eines halben Mols molekularen Wasserstoffs in hydratisierte Ionen erfordert $4,97 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($2,73 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1} + 2,24 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$), also $2,94 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ mehr als im Falle von Lithium, was durch die molekulare Natur des Wasserstoffs bedingt wird.

Der Einfluß der Stabilität der chemischen Bindung auf die Eigenschaften kann dadurch illustriert werden, daß man solche Paare von Elementen, wie Natrium und Silber (Elemente aus Haupt- und Nebengruppe derselben Gruppennummer), Zink und Quecksilber (Elemente einer Nebengruppe) sowie Natrium und Kalzium (Elemente verschiedener Hauptgruppen), miteinander vergleicht (Tab. 22).

Elementare Stoffe	Energie in $\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	Sublimationsenergie	Ionisierungsenergie der Atome	Hydratisierungsenergie der Ionen	Algebraische Summe
Natrium	+ 1,14	+ 5,13	- 4,08	+ 2,19
Silber	+ 2,9	+ 7,57	- 4,7	+ 5,77
Zink	+ 1,38	+ 27,72	- 20,64	+ 8,42
Quecksilber	+ 0,63	+ 29,2	- 18,29	+ 11,54
Natrium	+ 1,14	+ 5,13	- 4,08	+ 2,19
Kalzium	+ 2,0	+ 17,98	- 15,70	+ 4,28

Tabelle 22 Sublimations-, Ionisierungs- und Hydratisierungsenergien einiger Metalle

Die Auswertung der Energiecharakteristik (Tab. 22) besagt, daß die geringere Reaktivität jeweils das Metall aufweist, das die größere Sublimationsenergie (die stabilere Bindung im Kristallgitter), das größere Ionisierungspotential und die kleinere Hydratisierungsenergie der Ionen besitzt.

Den Angaben ist zu entnehmen, daß sich bei Natrium und Silber die Hydratisierungsenergien der Ionen nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die Umwandlung des Silbers in hydratisierte Ionen ist jedoch um ein Mehrfaches schwieriger als bei Natrium, und zwar infolge der größeren Sublimations- und Ionisierungsenergie des Silbers.

Die Sublimationsenergie des Quecksilbers ist wesentlich kleiner als die des Zinks. Zink ist jedoch auf Grund der geringeren Ionisierungsenergie und der größeren Hydratisierungsenergie der Ionen beträchtlich reaktionsfähiger als Quecksilber.

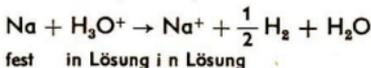
Schließlich wird die im Vergleich zu Natrium etwas größere Reaktivität des Kalziums bei Reaktionen in wäßriger Lösung durch die größere Hydratisierungsenergie seiner Ionen bedingt, ungeachtet dessen, daß sich die Ionisierung seiner Atome ungleich schwerer als bei Natrium realisieren läßt.

Ein Vergleich der angegebenen Gesamtenergien für die genannten Metalle mit den Energien, die bei der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs aus Lösungen von Hydronium-Ionen (der Standardkonzentration) frei werden, führt zu folgender Darstellung (Tab. 23).

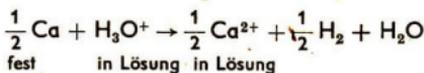
Elementare Stoffe	Energie in eV · mol ⁻¹		
	E ₁ Energie für die Umwandlung von 1 mol der festen Metalle in hydratisierte Ionen	E ₂ Energie bei der Umwandlung von 1 mol Hydronium-Ionen in molekularen Wasserstoff	Energiebilanz E ₁ + E ₂
Kalzium	+ 2,14	- 4,97	- 2,83
Natrium	+ 2,19	- 4,97	- 2,78
Zink	+ 1,21	- 4,97	- 3,76
Silber	+ 5,77	- 4,97	+ 0,80
Quecksilber	+ 5,77	- 4,97	+ 0,80

Tabelle 23 Energiecharakteristik für die Wechselwirkung einiger Metalle mit Hydronium-Ionen

Die Werte machen deutlich, daß die Reaktionen von Kalzium mit verdünnten Säuren energiereicher verlaufen als die analogen Reaktionen des Natriums. Das wird auch bei einem Vergleich der Reaktionsenthalpie für die betreffenden Reaktionen bestätigt.



$$\Delta H = - 261 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = - 277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus diesen Gründen ist Kalzium in der elektrochemischen Spannungsreihe vor Natrium angeordnet.

Berechnungen der Energiebilanzen für Reaktionen der Metalle mit hydratisierten Wasserstoff-Ionen könnten auch für andere Metalle vorgenommen werden. Der Ausdruck $E_1 + E_2$ läßt sofort die Energiemenge erkennen, die bei der Reaktion von 1 mol des einwertigen Metalls (in festem Zustand) mit 1 mol Wasserstoff-Ionen frei wird. Setzt man E_2 gleich Null, gibt der Ausdruck $E_1 + E_2$ an, ob 1 mol des jeweiligen einwertigen Metalls leichter oder schwerer in hydratisierte Ionen übergeht als 1 mol atomarer Wasserstoff. In diesem Fall wechseln die Vorzeichen im Ausdruck $E_1 + E_2$.

Ein analoges Bild erhält man durch Messung der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente, deren eine Elektrode aus einem Metall besteht, das sich bei einer Temperatur von $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ im Gleichgewicht mit einer Ionen

des betreffenden Metalls enthaltenden wäßrigen Lösung der Standardaktivität (1 mol in 1000 g Wasser) befindet und deren andere Elektrode die Standardwasserstoffelektrode darstellt. Indem man auf diese Weise die elektromotorischen Kräfte der galvanischen Elemente aus den verschiedenen Metallen und der Standardwasserstoffelektrode bestimmt, erhält man experimentelle Werte für die Potentiale der Metalle, die auf das gleich Null gesetzte Potential der Standardwasserstoffelektrode bezogen sind. Diese Werte tragen die Bezeichnung Standard-Elektrodenpotentiale.

Die Reihe der Standardpotentiale ist ihrem Wesen nach der quantitative Ausdruck der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle. Alle Metalle, die negative Werte besitzen, werden in Kombinationen ihrer Elektroden mit der Standardwasserstoffelektrode zu Ionen oxydiert. Die Wasserstoff-Ionen nehmen dabei die Elektronen der Metalle auf und werden zu Wasserstoffmolekülen reduziert. Metalle mit kleinerem Elektrodenpotential werden auch durch Ionen von Metallen mit größerem Potential oxydiert. Je größer das Elektrodenpotential des Metalls, desto schwerer gehen dessen Ionen in Lösung und desto leichter verläuft der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung der hydratisierten Ionen in freies Metall.

Ordnet man die Metalle in einer Reihe nach wachsendem Potential an, lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten hervorheben:

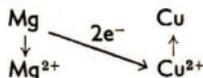
Li K Na Mg Al Zn Fe Sn Pb (H₂) Cu Ag Hg

Reduktionsfähigkeit der Metalle sinkt

Li⁺ K⁺ Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺ Zn²⁺ Fe²⁺ Sn²⁺ Pb²⁺ (2H⁺) Cu²⁺ Ag⁺ Hg²⁺

Oxydationsfähigkeit der Ionen steigt

Metall-Ionen und Wasserstoff-Ionen vermögen solche Metalle zu oxydieren, die in der oberen Zeile weiter links von ihnen stehen. Dabei geht eine chemische Reaktion vorstatten, deren Wesen sich am Beispiel Magnesium und Kupfer(II)-Ionen wie folgt ausdrücken läßt:



Magnesium wird von den Ionen des Kupfers zu Magnesium-Ionen oxydiert und reduziert dabei die Kupfer(II)-Ionen zu freiem Metall.

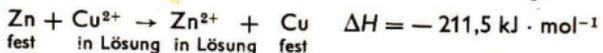
Sind die Standard-Elektrodenpotentiale bekannt, läßt sich der ungefähre Wert für die Reaktionsenthalpie der Reaktion eines Metalls mit der Salzlösung eines anderen Metalls (oder einer Säurelösung) berechnen, wenn die Lösungen mit der Standardaktivität vorliegen. Für angenäherte Berechnungen kann an Stelle der Aktivität die Konzentration verwendet werden.

Man berechnet die elektromotorische Kraft des galvanischen Elements, dessen Arbeit die Oxydation des freien Metalls durch Ionen eines anderen Metalls (oder einer Säure) zugrunde liegt. So basiert die Arbeit des Daniell-Elements auf der Reaktion von Zink mit einer Kupfer(II)-Salzlösung. Die elektromotorische Kraft dieses Elements ist gleich der Potentialdifferenz der Elektroden des Kupfers ($E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$) und des Zinks ($E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$), d. h. $0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$.

Multipliziert man den erhaltenen Wert des Potentials mit der Zahl der Elektronen, die vom Reduktionsmittel zum Oxydationsmittel übergehen, und dem Faktor zur Umrechnung von Volt in Kilojoule (1 V entspricht 96,14 kJ), erhält man den Wert für die molare Reaktionsenthalpie der Reaktion.

$$1,1 \cdot 2 \cdot 96,14 = 211,5$$

Das heißt, daß bei der Wechselwirkung von 1 mol festen Zinks mit einer 1 mol je Liter enthaltenden Kupfer(II)-Ionenlösung eine Reaktion abläuft, deren molare Reaktionsenthalpie etwa $-211,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.



Folglich ist Zink im Zustand hydratisierter Ionen energetisch stabiler als Kupfer im gleichen Zustand. Je negativer der Wert des Standardpotentials des Metalls ist, desto stabiler ist sein hydratisiertes Ion. Je positiver der Wert des Standardpotentials des Metalls ist, desto stabiler ist sein Zustand in Form des Elements und desto weniger stabil ist sein Zustand in Form gelöster Ionen. Alle weiter links in der elektrochemischen Spannungsreihe angeordneten Metalle sind Reduktionsmittel in bezug auf die Ionen der weiter rechts angeordneten Metalle. Je weiter die Metalle in der Reihe auseinander stehen, desto heftiger verläuft die Redoxreaktion zwischen ihnen. So wird beispielsweise bei der Wechselwirkung von Zink mit einer Quecksilbersalzlösung mehr Energie frei als bei der Reaktion von Kupfer mit der gleichen Lösung. Gibt man in eine Quecksilbersalzlösung metallisches Zink und metallisches Kupfer zusammen, beginnt der Übergang des Kupfers in Lösung praktisch erst nach Auflösung des gesamten Zinks.

Diese Problematik ruft in der Unterrichtspraxis mitunter größere Schwierigkeiten hervor. Sie entstehen deshalb, weil viele Schüler geneigt sind, die elektrochemische Spannungsreihe zu verabsolutieren. Sie berücksichtigen nicht, unter welchen Reaktionsbedingungen sich die jeweilige Wechselwirkung abspielt und wie groß die Ionenkonzentrationen der wäßrigen Lösungen sind. Dabei wird oft vergessen, daß sich die elektrochemische Spannungsreihe auf elementare Stoffe bezieht und nicht auf die Einzelatome der Elemente. Auch der Versuch, die Gesetzmäßigkeiten der Reaktionsabläufe zwischen Metallen und Wasser aus der elektrochemischen Spannungsreihe abzulesen, ist eine offensichtliche Verfälschung der Wirklichkeit.¹

Die Reihe der Standard-Elektrodenpotentiale kann durch Einbeziehung anderer Redoxsysteme erweitert werden. Die Werte dieser Systeme aus Metallen und deren Ionen, Nichtmetallen und deren Ionen sowie komplizierteren Teilchen sind in Tabellen enthalten, die man in Handbüchern der allgemeinen, anorganischen und physikalischen Chemie findet.

Als Beispiel soll die Energiecharakteristik für die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Jod in wäßriger Lösung betrachtet werden. Das Potential des Systems $2 \text{H}^+ + \text{S}/\text{H}_2\text{S}$ ist gleich $-0,14 \text{ V}$. Für das System $\text{J}_2/2 \text{J}^-$ beträgt es $+0,53 \text{ V}$. Das heißt, daß die Umwandlung von Schwefelwasser-

¹ Schelinski, G. I.: Die Entwicklung und Verallgemeinerung der chemischen Kenntnisse der Schüler. Utschpedgiz, Moskau 1970, S. 84–87 (russ.).

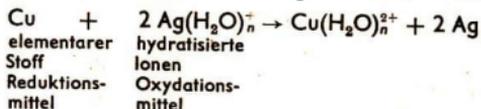
Der Übergang der Metalle in den Zustand hydratisierter Ionen erfordert die Zerstörung der Metallbindung im Kristallgitter, die Loslösung eines Elektrons, auch zweier oder dreier Elektronen von den gebildeten Einzelatomen sowie die Hydratisierung der entstandenen Ionen.

Eine anschauliche Bestätigung für die Abhängigkeit der Eigenschaften der Stoffe von der Struktur, von der Zusammensetzung und der Art der chemischen Bindung bietet das chemische Experiment, für das in diesem Zusammenhang mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten bestehen.

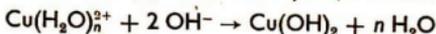
Ein Experiment über die chemische Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure bringt überzeugend den Unterschied zwischen Kupfer und hydratisierten Kupfer(II)-Ionen hervor. Eine Hydratisierung von wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat macht den Unterschied in der Farbe der nicht hydratisierten und hydratisierten Kupfer(II)-Ionen sichtbar.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von Kupfer im Vergleich zu dessen Ionen kommen in folgenden Experimenten zum Ausdruck:

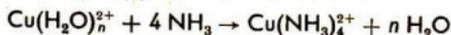
a) Verdrängung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze mit Hilfe von Kupfer



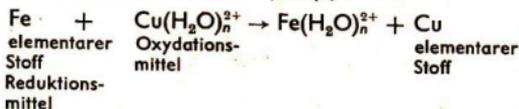
b) Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Hydroxid-Ionen



c) Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniak



d) Oxydation von Metallen durch Kupfer(II)-Ionen



Aus diesen Experimenten geht hervor, daß Kupfer reduzierende Eigenschaften hat und zu Kupfer(II)-Ionen oxydiert werden kann.

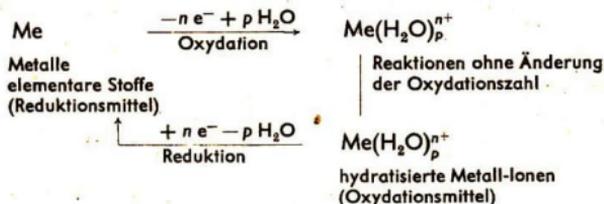
Hydratisierte Kupfer(II)-Ionen sind (im Gegensatz zum freien Kupfer) durch oxydierende Eigenschaften gekennzeichnet, die bei Reaktionen mit vielen Metallen (Blei, Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium) in Erscheinung treten. Experimente ähnlicher Art mit anderen Metallen und ihren Verbindungen führen die Schüler zu allgemeineren Schlußfolgerungen.

Freie Metalle haben in chemischen Reaktionen Eigenschaften eines Reduktionsmittels und werden (mit Hilfe eines Oxydationsmittels in wäßriger Lösung) zu hydratisierten Ionen oxydiert.

Metall-Ionen (hydratisiert) nehmen an vielen Reaktionen teil, die ohne Änderung der Oxydationszahl verlaufen (freie Metalle nehmen im allgemeinen an derartigen Reaktionen nicht teil).

Für hydratisierte Metall-Ionen sind auch oxydierende Eigenschaften charakteristisch, was ihre Reduktion zu freien Metallen zur Folge hat.

Indem man die Aufmerksamkeit der Schüler systematisch auf die Erfassung dieser Gesetzmäßigkeiten richtet, werden sie befähigt, sich Kenntnisse über die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Struktur und der Art der chemischen Bindung bewußt anzueignen. Sie sind dann in der Lage, das Wesen der folgenden chemischen Reaktionen der Metalle zu begreifen:



Bei der Behandlung der Nichtmetalle bestehen ebenfalls vielfältige Möglichkeiten für eine experimentelle Bestätigung des Unterschieds zwischen den Eigenschaften elementarer Stoffe und denen hydratisierter Ionen. Die Verdrängung von freiem Jod aus Jodidlösungen mit Hilfe von Chlor

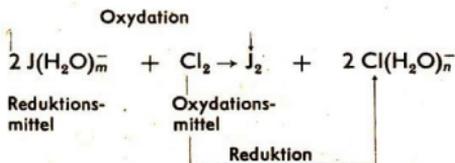
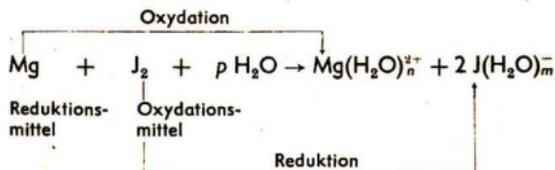


führt die Schüler zu der Erkenntnis, daß Jodid-Ionen die Farbe von Stärkekleister nicht verändern und reduzierende Eigenschaften haben. Freies Jod (und nicht Jodid-Ionen) ergeben mit Stärke eine Blaufärbung. Freies Jod (im Unterschied zu Jodid-Ionen) löst sich in Benzol wesentlich besser als in Wasser.

Freies Jod hat oxydierende Eigenschaften.

Sehr lehrreich ist ein Experiment, das die unterschiedlichen Eigenschaften von Jod und Jodid-Ionen wie auch die wechselseitige Umwandlung des Molekül- und Ionenzustandes erkennen läßt.

In einem Reagenzglas wird eine wäßrige Jodidlösung (zu der man Stärkekleister gegeben hat) bis zur Entfärbung mit Magnesiumpulver versetzt. Danach setzt man bis zur Blaufärbung tropfenweise konzentriertes Chlorwasser zu. Eine Auswertung der ablaufenden Vorgänge kann in folgender Form vorgenommen werden:



Dieses Experiment kann auch etwas abgewandelt werden. Die wäßrige Jodlösung wird auf drei Reagenzgläser verteilt. Eine Probe wird mit einigen Tropfen Stärkekleister versetzt. Zur zweiten Probe gibt man wenig Benzol und schüttelt kräftig durch. Man stellt die charakteristischen Eigenschaften von freiem Jod fest. Der dritten Probe setzt man Magnesium- oder Zinkpulver zu. Die Lösung entfärbt sich infolge einer Reduktion des freien Jods zu Jodid-Ionen. Danach halbiert man die erhaltene Lösung. Zu dem einen Teil gibt man einige Tropfen Stärkekleister, zum anderen etwas Benzol (schütteln!). In beiden Fällen erfolgt keine Verfärbung. Danach versetzt man beide Reagenzgläser so lange mit Chlorwasser, bis im ersten Reagenzglas eine Blaufärbung auftritt und sich im zweiten Reagenzglas die Benzolschicht (beim Schütteln) färbt.

Beispiele für Halogene und ihre hydratisierten Ionen wurden aus dem Grunde ausführlicher betrachtet, weil im Chemieunterricht die Eigenschaften dieser Elemente vor der Theorie der Elektrolytlösungen behandelt werden. Hier bietet sich so Gelegenheit, die Eigenschaften dieser Stoffgruppe auf einem hohen theoretischen Niveau zu erörtern.

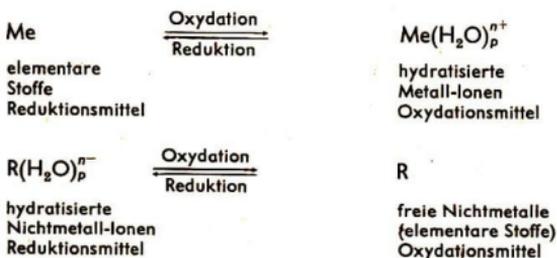
Die sich anschließende Behandlung der Eigenschaften weiterer Nichtmetalle (darunter die Nichtmetalle der VI. Hauptgruppe) gestattet es dann, neue Beispiele für den Unterschied zwischen elementaren Stoffen und deren hydratisierten Ionen anzuführen.

Die freien Nichtmetalle bestehen aus elektroneutralen Molekülen (oder Atomen), die in chemischen Reaktionen als Oxydationsmittel auftreten.

Die Umwandlung freier Nichtmetalle in hydratisierte Ionen besteht in der Zerstörung der kovalenten Bindungen zwischen den Atomen, in der Anlagerung von Elektronen an die Einzelatome sowie in der Hydratisierung der entstandenen negativen Ionen.

Die hydratisierten Ionen der typischen Nichtmetalle haben in Redoxreaktionen reduzierende Eigenschaften und treten (im Unterschied zu freien Nichtmetallen) nicht als Oxydationsmittel auf. Je ausgeprägter die oxydierenden Eigenschaften des freien Nichtmetalls sind, desto schwächer sind die reduzierenden Eigenschaften seiner negativen Ionen.

Wenn im Schlußteil des Lehrgangs die Kenntnisse über die in wäßrigen Lösungen ablaufenden Reaktionen verallgemeinert werden, lassen sich folgende Reaktionen einbeziehen, die das Wesen der Umwandlung von Metallen in positive Ionen und auch das Wesen der Umwandlung von Nichtmetallen in negative Ionen darstellen:





**Behandlung der Abhängigkeit
der Eigenschaften einiger
Hauptgruppenelemente und deren
Verbindungen von der chemischen Bindung
und der Struktur**

Im Mittelpunkt dieses Kapitels sollen einige grundlegende Fragen stehen, die mit der Behandlung der Nichtmetalle und ihrer Verbindungen zusammenhängen. Natürlich kann man nicht über die Eigenschaften der Nichtmetalle sprechen, ohne die Eigenschaften dieser Elemente gegenüber Metallen und deren Verbindungen zu charakterisieren.

1

Behandlung der Eigenschaften der Halogene

Aus der Stellung der Halogene im Periodensystem der Elemente folgt, daß diese Elemente zur Bildung zweiatomiger Moleküle befähigt sind, in denen eine unpolare kovalente Bindung zwischen den Atomen vorliegt. Deshalb sind für die Halogene im festen Aggregatzustand Molekülkristallgitter kennzeichnend. Die unbedeutenden zwischenmolekularen Kräfte in den Kristallgittern dieser Stoffe bedingen einen relativ leichten Zerfall in Einzelmoleküle, was in niedrigen Schmelz- und Siedetemperaturen der Halogene zum Ausdruck kommt.

Wichtige physikalische Eigenschaften der Halogene sind in Tabelle 24 enthalten.

Viele physikalische Eigenschaften der Halogene ändern sich von Fluor nach Jod gesetzmäßig. So wachsen die Schmelz- und Siedetemperaturen in Abhängigkeit von der relativen Molekülmasse an, ebenso die Dichten sowie die Litermassen der gasförmigen (dampfförmigen) Stoffe im Normzustand.

Molekülformel	Aggregatzustand bei Zimmertemperatur	Farbe	Schmelztemperatur in °C	Siedetemperatur in °C
F ₂	gasf.	schwach gelb	- 223	- 187
Cl ₂	gasf.	gelb-grün	- 101	- 34
Br ₂	flüss.	rot-braun	- 7,2	+ 58,2
I ₂	fest	schwarz-violett (krist.)	+ 113,6	+ 184,5

Molekülformel	Dichte bei der Siedetemperatur	Litermasse des Gases (Dampfes) im Normzustand	Dissoziationsenergie der Bindung in kJ · mol ⁻¹
F ₂	1,1	1,69	159,5
Cl ₂	1,57	3,22	239,4
Br ₂	2,95	7,16	199,0
I ₂	3,71	11,83	150,7

Tabelle 24 Physikalische Eigenschaften der Halogene

Jedoch verändern sich nicht alle Eigenschaften der Halogene in der gleichen Aufeinanderfolge. Anomale Eigenschaften hat bekanntlich Fluor, in dessen Molekülen die Bindung zwischen den Atomen beträchtlich schwächer als in Chlormolekülen ist. Daraus erklärt sich der relativ leichte Zerfall der Moleküle dieses Halogens in Atome bei Temperaturerhöhung, wie aus einem Vergleich der thermischen Dissoziationsgrade hervorgeht.

Der thermische Dissoziationsgrad (in Prozent) beträgt bei 1000 °K für Fluor F_2 4,3, für Chlor Cl_2 0,035, für Brom Br_2 0,23, für Jod J_2 2,8 und bei 2000 °K für Fluor F_2 98,9, für Chlor Cl_2 37, für Brom Br_2 72,4, für Jod J_2 89,5. Die erheblich größere Festigkeit der Bindung im Chlormolekül im Vergleich zum Fluormolekül wird durch die Bildung zusätzlicher koordinativer Bindungen zwischen $3p$ - und $3d$ -Elektronen hervorgerufen. Würde im Chlormolekül nur eine einzige Atombindung bestehen, müßte das Fluormolekül stabiler als das Chlormolekül sein. Die größere Stabilität des Chlormoleküls wird durch die größere Festigkeit der Mehrfachbindung $Cl \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\rightleftharpoons}} Cl$ gegenüber der Einfachbindung $F-F$ erklärt. Mit zunehmendem Radius der Atome im Molekül werden die koordinativen Bindungen schwächer beziehungsweise überhaupt nicht mehr ausgebildet. Deshalb verändern sich die Eigenschaften von Chlor, Brom und Jod in der Folge, wie sie aus deren Stellung im Periodensystem der Elemente hervorgehen.

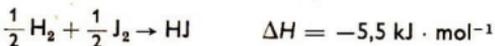
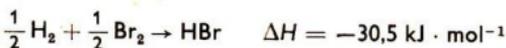
Somit wird deutlich, daß die Eigenschaften der elementaren Stoffe nicht immer eindeutig nur vom Atombau bestimmt werden, sondern auch von der Art der chemischen Bindung, den zwischenmolekularen Wechselwirkungen und einer Reihe anderer Faktoren abhängen.

Eine Begründung für die geringe Bindungsenergie im Fluormolekül im Vergleich zum Chlormolekül kann etwa auf folgende Weise gegeben werden: Wegen des kleineren Radius der Fluoratome ist der Abstand zwischen ihnen im Molekül geringer als im Chlormolekül. Der Kernabstand im Chlormolekül ist 1,4 mal größer als im Fluormolekül. Man kann sagen, daß sich in einem verhältnismäßig kleinen Raum eine große Anzahl von Außenelektronen befindet (14 Elektronen), von denen nur 2 Elektronen das bindende Molekülorbital bilden. Deshalb wirken neben den Anziehungskräften zwischen den Atomen durch die Überlappung der Orbitale auch Abstoßungskräfte zwischen den einsamen Elektronenpaaren (das betrifft 12 Elektronen), die diese Bindung schwächen.

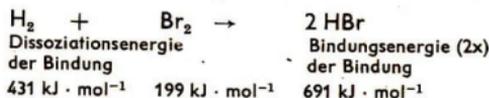
Die Behandlung der Eigenschaften anderer Nichtmetalle gibt nicht in jedem Fall die Möglichkeit, dieselben Gesetzmäßigkeiten zu demonstrieren. Mit Veränderung der Ordnungszahl der Elemente verändert sich nämlich die Zusammensetzung der Moleküle, die Anzahl der benachbarten Atome und die Anzahl der Atombindungen zwischen ihnen. Das führt oft zu sehr krassen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften der elementaren Stoffe, zu Strukturdefekten der Kristallgitter sowie einigen allotropen Erscheinungen. Die Veränderungen der Eigenschaften elementarer Stoffe sind demnach wesentlich komplizierter als die Veränderung der Eigenschaften der Elemente nach deren Stellung im Periodensystem.

Die Veränderungen der Reaktivität der Halogene in der Reihe $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow J_2$ kommen am anschaulichsten bei der Betrachtung ihrer Wasserstoffverbindungen zum Ausdruck. So reagiert Fluor noch mit Wasserstoff

bei Temperaturen von $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Reaktion explosiv erfolgt. Chlor geht mit Wasserstoff unter Einfluß von ultraviolettem Licht eine Verbindung ein. Die Reaktion von Wasserstoff mit Brom verläuft bei Erwärmung des Gemisches, und eine Verbindung von Wasserstoff mit Jod findet sogar erst bei höherer Temperatur und dann nicht vollständig statt. Die Verringerung der Affinität der Halogene zu Wasserstoff kann in gewisser Annäherung an Hand der molaren Bildungsenthalpie für die Synthese der Halogenwasserstoffe in der Gasphase gezeigt werden.



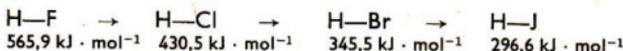
Bei der Reaktion der Halogene mit Wasserstoff ist Energie für die Aufspaltung der unpolaren Atombindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe aufzuwenden. Andererseits wird Bindungsenergie bei der Entstehung der Atombindungen in den Halogenwasserstoffmolekülen frei. Die Differenz zwischen den Bindungsenergien der Ausgangs- und Endstoffe stellt die Reaktionsenthalpie der Reaktion dar. Für die Bildung von Bromwasserstoff seien die Werte im einzelnen angeführt.



Die bei der Bildung von Bromwasserstoff gewonnene Bindungsenergie ist um $691 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder — auf 1 mol Bromwasserstoff umgerechnet — um $30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als die Summe der Bindungsenergien der Ausgangsstoffe Brom und Wasserstoff. Der Wert ist identisch mit der molaren Bildungsenthalpie der Reaktion.

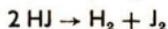


Die Festigkeit der chemischen Bindung fällt in der Reihe der Halogenwasserstoffe wie folgt:



Die Abnahme der Stabilität der Bindung in den Halogenwasserstoffmolekülen kann durch ein Experiment demonstriert werden. Drei trockene Zylinder werden mit gasförmigen Halogenwasserstoffen gefüllt — der erste mit Chlorwasserstoff, der zweite mit Bromwasserstoff, der dritte mit Jodwasserstoff — und mit Glasscheiben verschlossen. Man erhitzt einen (winkelig gebogenen) Glasstab bis zur Rotglut und taucht ihn in den ersten Zylinder. Dabei gehen keinerlei Veränderungen vor sich. Der Glasstab wird

erneut bis zur Rotglut erhitzt und dann in den zweiten Zylinder eingetaucht. Auch in diesem Fall ist keinerlei Veränderung festzustellen. Schließlich wird der glühende Glasstab in den dritten Zylinder eingetaucht. Dabei beobachtet man das Freiwerden einer größeren Menge violetter Joddämpfe sowie ein Entflammen von Wasserstoff, der sich im Ergebnis des thermischen Zerfalls von Jodwasserstoff gebildet hat.



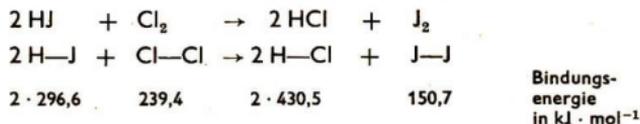
Die Veränderung der Reaktivität der Halogene gegenüber Metallen kann nur an einzelnen konkreten Beispielen besprochen werden. So verringert sich zum Beispiel die Reaktivität der Halogene gegenüber Kalium, da die Gitterenergie der Kaliumhalogenide zum Kaliumjodid hin abnimmt (Tab. 25). In der gleichen Richtung fällt die Reaktivität der Halogene gegenüber Kalzium und Aluminium. Daraus darf jedoch nicht auf die Reaktivität der Halogene gegenüber Metallen überhaupt geschlossen werden.

Formel	Gitterenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
KF	-786
KCl	-685
KBr	-656
KJ	-644

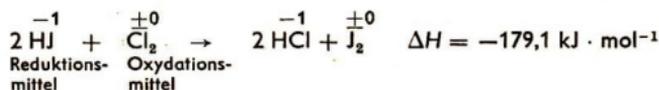
Tabelle 25 Gitterenergien für Kristalle der Kaliumhalogenide

Die Haltlosigkeit solcher Urteile kommt schon in dem nachfolgenden Beispiel zum Vorschein. Die molare Bildungsenthalpie von Eisen(III)-chlorid beträgt $137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die molare Bildungsenthalpie von Aluminiumbromid dagegen $169,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die gesetzmäßige Abnahme der Stabilität der Bindung in der Reihe HF, HCl, HBr, HJ läßt Schlüsse in bezug auf die Möglichkeit einer Aufspaltung der chemischen Bindungen bei Reaktionen dieser Stoffe mit freien Halogenen und die Bildung von Stoffen mit größerer Bindungsstabilität zu. Als Beispiel für eine solche Reaktion kann die Oxydation von Jodwasserstoff mit freiem Chlor dienen.



Der Prozeß verläuft mit negativer Reaktionsenthalpie in Richtung der Bildung einer stabileren Wasserstoffverbindung.



Folgende Experimente sind an dieser Stelle angebracht:

1. Man füllt einen trockenen Zylinder mit gasförmigem Jodwasserstoff, einen anderen mit Chlor und deckt beide Zylinder mit einer Glasscheibe ab. Beide Gase müssen trocken sein. Auf den verschlossenen Zylinder mit Chlor stellt man mit dem Boden nach oben den ebenfalls verschlossenen Zylinder mit Jodwasserstoff. Danach entfernt man die Glasscheiben und beobachtet eine stürmisch verlaufende Reaktion, bei der sich Joddämpfe entwickeln (weißer Hintergrund!).

2. Man führt ein analoges Experiment mit Brom als Oxydationsmittel durch. Dazu wird einer der Zylinder mit Bromdämpfen gefüllt. Im übrigen wird genauso verfahren wie im ersten Experiment. Auch hier ist die Bildung von Joddämpfen zu beobachten.

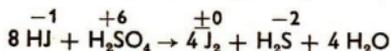
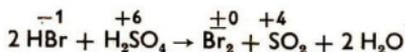
Diese Experimente bestätigen: Je weniger stark oxydierend das freie Halogen ist, desto stärker reduzierend ist seine Wasserstoffverbindung. Sie bestätigen ferner eine Verringerung der Stabilität der Bindung zwischen Wasserstoff- und Halogenatomen mit Vergrößerung der Ordnungszahl des Halogens. Sie bestätigen schließlich auch die Zunahme der Festigkeit der Bindung in entgegengesetzter Richtung.

Das folgende Experiment ist geeignet, die unterschiedlichen, von der Festigkeit der Bindung $H-X$ in den Molekülen abhängenden reduzierenden Eigenschaften der Halogenwasserstoffe gleichzeitig zu zeigen.

In vier 150-ml-Bechergläser gibt man je 5...10 g kristalline Halogenide — in das erste Natriumfluorid (oder Ammoniumfluorid), in das zweite Natriumchlorid, in das dritte Natriumbromid, in das vierte Natriumjodid (oder Kaliumjodid). Danach setzt man je 15...25 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Infolge von chemischen Reaktionen ist in allen Bechergläsern eine Gasentwicklung zu beobachten.



Bromwasserstoff und Jodwasserstoff reagieren mit überschüssiger Schwefelsäure weiter.



In diesen beiden Bechergläsern ist eine Entwicklung von Brom- beziehungsweise Joddämpfen festzustellen. Hinter die Bechergläser 1 und 2 wird ein schwarzer, hinter die anderen ein weißer Schirm gestellt.

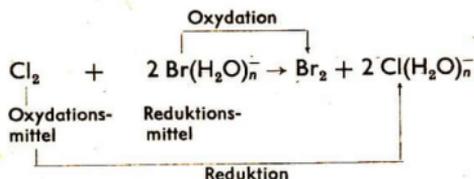
Aus den Experimenten läßt sich ableiten: Fluor- und Chlorwasserstoff werden von konzentrierter Schwefelsäure nicht oxydiert. Sie sind demnach relativ schwache Reduktionsmittel. Bromwasserstoff wird bis zu freiem Brom oxydiert und hat somit Eigenschaften eines Reduktionsmittels. Jodwasserstoff

wird von Schwefelsäure zu freiem Jod oxydiert, Schwefelsäure selbst dabei bis zum Schwefelwasserstoff reduziert, d. h. über Schwefeldioxid hinaus. Jodwasserstoff ist demnach das stärkste Reduktionsmittel.

Die Gegenüberstellung führt zu einer Verallgemeinerung: Je weniger stabil die chemische Bindung zwischen Wasserstoff- und Nichtmetallatom, desto stärker die reduzierenden Eigenschaften der Wasserstoffverbindung.

Denselben Schluß kann man auch am Beispiel solcher Verbindungen, wie Wasser H_2O , Schwefelwasserstoff H_2S , Selenwasserstoff H_2Se und Tellurwasserstoff H_2Te ziehen. In dieser Reihe verstärken sich die reduzierenden Eigenschaften ebenfalls von links nach rechts.

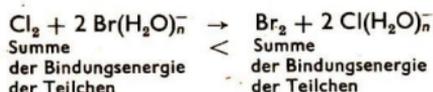
In der Unterrichtspraxis wird der Behandlung derartiger Reaktionen in wäßriger Lösung gewöhnlich große Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei übergeht man jedoch jeden Vorbehalt und läßt somit bei den Schülern den Eindruck entstehen, daß die Verdrängung von Brom bei Einwirkung von Chlor auf eine wäßrige Kaliumbromidlösung für die reduzierenden Eigenschaften der Bromid-Ionen spricht. In Wirklichkeit wird in diesem Fall die Reduktion der hydratisierten Bromid-Ionen gegenüber freiem Chlor demonstriert.



Dabei finden statt: Aufspaltung der Bindung in Chlormolekülen (Aufwendung von Energie für die Dissoziation der Moleküle in Atome), Dehydratisierung der Bromid-Ionen (Aufwendung von Energie für die Abtrennung polarer Moleküle von negativen Ionen), Loslösung eines Elektrons von den Bromid-Ionen (dieser Vorgang verläuft ebenfalls unter Energieverbrauch), Anlagerung eines Elektrons an die Chloratome (Gewinn von Energie der Elektronenaffinität), Vereinigung der Bromatome zu Molekülen (Gewinn der Bindungsenergie), Hydratisierung der Chlorid-Ionen.

Die ersten drei Vorgänge erfordern Energie, die letzten drei Vorgänge dagegen verlaufen unter Energiegewinn.

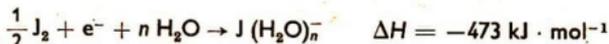
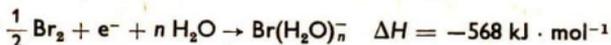
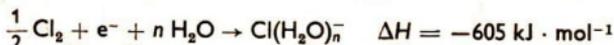
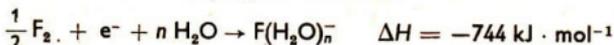
Die algebraische Summe ergibt eine insgesamt positive Energiebilanz. Das zeugt von der größeren Stabilität der Bindung in den entstandenen Teilchen gegenüber den Teilchen der Ausgangsstoffe.



Da die Bindungsenergie in Chlormolekülen ($239,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) größer als die in Brommolekülen ($199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist, wird die Triebkraft des Prozesses im vorliegenden Fall offensichtlich durch zwei Faktoren bestimmt: durch die größere Festigkeit der Bindung des Elektrons an das Chlorid-Ion (die Elektronenaffinität der Chloratome beträgt $362 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) im Vergleich zum

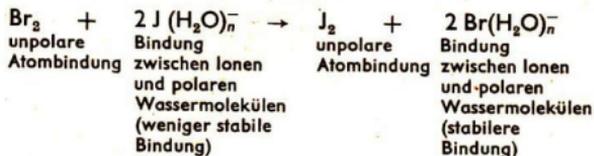
Bromid-Ion (die Elektronenaffinität der Bromatome beträgt $349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und durch den größeren Wert der Hydratisierungsenergie der Chlorid-Ionen ($351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) im Vergleich zur Hydratisierungsenergie der Bromid-Ionen ($317,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Daraus folgt, daß sich die Reaktivität der Halogene als elementare Stoffe bei Reaktionen in wäßriger Lösung in derselben Richtung verändert, in der sich auch die Reaktivität der Elemente dieser Hauptgruppe verändert. Berechnet man den Energiegewinn beim Übergang der Halogenmoleküle in hydratisierte Ionen (d. h. die algebraische Summe aus der Dissoziationsenergie der Moleküle in Atome, der Elektronenaffinität der Atome und der Hydratisierungsenergie, kommt man zu folgenden Werten:



Bei einem Vergleich der Größen ist ersichtlich, daß die Umwandlung von molekularem Fluor in hydratisierte Fluorid-Ionen energetisch am meisten wahrscheinlich ist und danach die Umwandlung von Chlor in hydratisierte Ionen. Die chemische Bindung des Chlors im hydratisierten Chlorid-Ion ist fester als die Bindung der Atome im Molekül.

Je größer die Ordnungszahl des Halogens, desto geringer ist die Bindungsenergie des Halogenid-Ions im hydratisierten Ion. Deshalb vermag das Halogen mit kleinerer Ordnungszahl als elementarer Stoff Ionen der Halogene mit größerer Ordnungszahl aus Lösungen zu verdrängen (zu oxydieren). Es geht gleichsam eine eigenartige „Konkurrenz“ um den Besitz eines Elektrons und einer Hydrathülle vonstatten. Die Verbindung des Atoms mit dem Elektron und den Hydrathüllen des Wassers ist bei Brom entschieden stabiler als bei Jod.



Die Eigenschaft der Halogene, in hydratisierte Ionen überzugehen, verändert sich in derselben Richtung wie deren Eigenschaft, in reduzierter Form (Oxydationszahl -1) in Verbindungen überzugehen.

Zur Vervollständigung des Bildes bleibt nur noch zu zeigen, wie sich die Eigenschaft der Halogene verändert, in nicht hydratisierte Ionen überzugehen, wie sie zum Beispiel in Ionenkristallen vorliegen. Dazu werden die Gitterenergien der Natriumhalogenide betrachtet. In diesem Fall fällt die Stabilität der Bindung von Natriumchlorid bis Natriumjodid.

Die Veränderung der Reaktivität der elementaren Stoffe in der Reihe



ist übereinstimmend unabhängig davon, ob sich bei chemischen Reaktionen dieser einfachen Stoffe als Teilchen Ionen in Ionenkristallen, hydratisierte Ionen oder kovalent gebundene Atome in Molekülen bilden (Tab. 26).

Halogen	Bindungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Natrium-halogenide	Halogenwasser-stoffe	hydratisierte Ionen
Fluor	-915	-565,9	-487,0
Chlor	-777	-430,5	-351,0
Brom	-740	-345,5	-317,5
Jod	-690	-296,5	-280,0

Tabelle 26 Festigkeit der chemischen Bindung in Halogenverbindungen

Die Stabilität der chemischen Bindung hat besondere Bedeutung auch bei der Behandlung der Darstellungsmethoden der Halogene. Als Beispiel kann die Elektrolyse von Salzlösungen gewählt werden. Allgemein besteht diese Reaktion in einer Oxydation hydratisierter Ionen der Halogene zu Molekülen.



Eine Aufgliederung der Reaktion in Teilreaktionen ist in Tabelle 27 wiedergegeben.

Aufzuwendende Energie	Entstehende Energie
Dehydratisierungsenergie $2 X(\text{H}_2\text{O})_n^- \rightarrow 2 X^- + 2 n \text{H}_2\text{O}$	---
Energie zur Abspaltung eines Elektrons aus Halogenid-Ionen $2 X^- \rightarrow X_2 + 2 e^-$	---
---	Bindungsenergie der Atome in Halogenmolekülen $X + X \rightarrow X_2$

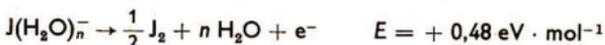
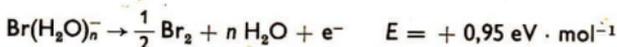
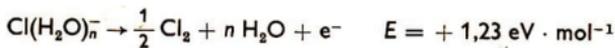
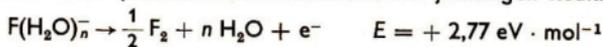
Tabelle 27 Aufzuwendende Energie und entstehende Energie bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen

Eine Gegenüberstellung der Werte aus Tabelle 28 läßt eine Abnahme der aufzuwendenden Energie für die Oxydation hydratisierter Halogenid-Ionen zu elementaren Stoffen mit Vergrößerung der Ordnungszahl des Halogens erkennen.

Halogen	Energie in eV · mol ⁻¹			
	Dehydratisierungsenergie	Energie zur Abspaltung eines Elektrons	Bindungsenergie	Energiebilanz
Fluor	+ 5,04	+ 3,58	- 0,80	+ 7,82
Chlor	+ 3,67	+ 3,72	- 1,19	+ 6,20
Brom	+ 3,93	+ 3,57	- 0,98	+ 5,92
Jod	+ 2,94	+ 3,30	- 0,79	+ 5,45

Tabelle 28 Energiecharakteristik für die Umwandlung hydratisierter Halogenid-Ionen in freie Halogene

Vergleicht man diese Werte mit der Energie, die bei der Reduktion von Hydronium-Ionen zu molekularem Wasserstoff frei wird ($-4,97 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$) und setzt letztere gleich Null, erhält man aus der algebraischen Summe Zahlenwerte für eine quantitative Charakteristik der jeweiligen Reaktion.



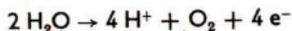
Die auf rechnerischem Wege erhaltenen Werte stimmen mit den experimentell bestimmten Standard-Elektrodenpotentialen annähernd überein (Tab. 29). Zum Vergleich wird das Standardpotential des Sauerstoffs angeführt.

Elektrode	Elektrodenreaktion	Potential in V
$\text{F}_2/2 \text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+ 2,85
$\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{O}_2/2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Br}_2/2 \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+ 1,07
$\text{J}_2/2 \text{I}^-$	$\text{J}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{J}^-$	+ 0,54

Tabelle 29 Standard-Elektrodenpotentiale der Halogene und des Sauerstoffs

Unter Verwendung der angegebenen Werte in den Tabellen 28 und 29 läßt sich leicht ermitteln, daß für die anodische Oxydation von Jodid-Ionen das kleinste Potential nötig ist (0,54 V). Umgekehrt ist die Überführung von Jod in den Ionenzustand am schwierigsten, weil damit der geringste Energiegewinn verbunden ist. Die Oxydation von Fluorid-Ionen zu freiem Fluor, d. h. die Darstellung von Fluor durch Elektrolyse wäßriger Fluoridlösungen, ist

nicht realisierbar, weil unter diesen Bedingungen an der Anode eine Oxydation von Wasser vorstatten geht:



Diese erfordert weniger Energie (1,23 V) als die Oxydation hydratisierter Fluorid-Ionen zu freiem Fluor (2,85 V). Fluor ist in Form hydratisierter Ionen bedeutend stabiler als in Form von Molekülen. Aus diesem Grund kann Fluor nur durch Schmelzflußelektrolyse seiner Salze gewonnen werden.

Aus Tabelle 29 geht noch eine weitere Besonderheit des Fluors hervor. Die Elektronenaffinität der Fluoratome ist mit $3,58 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer als die der Chloratome mit $3,72 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$. Deshalb ist es falsch, die größere Reaktivität des Fluors damit zu erklären, daß sich seine Atome angeblich leichter mit Elektronen vereinigen als die Atome anderer Halogene (Chlor und Brom). In Wirklichkeit ist die Reaktivität des Fluors auf die geringe Dissoziationsenergie seiner Moleküle in Atome ($159,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) zurückzuführen. Die Bindungsenergie für die Chlor- und Brommoleküle ist indessen größer ($239,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der etwas größere Energiegewinn bei der Anlagerung eines Elektrons an Chloratome verliert jegliche Bedeutung gegenüber dem hohen Energieaufwand zur Aufspaltung der Bindung zwischen den Atomen im Molekül. Das führt bei Fluor in vielen Fällen zu einem günstigeren Übergang in den Ionenzustand als bei Chlor. Wenn die Reaktion in wäßriger Lösung abläuft, wird dieser Übergang durch den größeren Wert der Hydratisierungsenergie der Ionen noch erleichtert. Er beträgt für Fluorid-Ionen $487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Chlorid-Ionen $351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Bromid-Ionen $317,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Eine Erklärung dafür ergibt sich aus dem kleinen Durchmesser des Fluorid-Ions. Der große Wert der Hydratisierungsenergie bei Lithium basiert ebenfalls auf einem kleinen Ionenradius.

Würden Fluor und Chlor in freier Form aus Einzelatomen und nicht aus Molekülen bestehen, wäre energetisch gesehen der Unterschied zwischen ihnen in bezug auf den Ablauf vieler Reaktionen mit anderen Stoffen nicht so groß, wie er für die Moleküle dieser Halogene beobachtet wird. Die Bildungsenthalpie für die Entstehung von Fluorwasserstoff aus molekularem Wasserstoff und Fluor ist 2,9mal größer als die entsprechende Bildungsenthalpie für Chlorwasserstoff. Die Bildungsenthalpie für die Entstehung von Fluorwasserstoff aus atomarem Wasserstoff und Fluor dagegen übertrifft den entsprechenden Wert für Chlorwasserstoff nur um das 1,3fache. Bestände der elementare Stoff Chlor aus Einzelatomen und nicht aus Molekülen, wäre die Darstellung von freiem Chlor durch Elektrolyse wäßriger Chloridlösungen praktisch ebenso unmöglich, wie das für die elektrolytische Oxydation hydratisierter Fluorid-Ionen der Fall ist.

Die Reaktivität des Wasserstoffs wird dadurch beträchtlich herabgesetzt, daß die Atome dieses Elements fest in Molekülen vereinigt sind. Würde Wasserstoff nicht aus Molekülen, sondern aus Einzelatomen bestehen (wie beispielsweise die elementaren Stoffe, die von den Elementen der nullten Hauptgruppe gebildet werden), wäre sein Platz in der elektrochemischen Spannungsreihe zwischen Natrium und Magnesium zu suchen, das heißt, er wäre

reaktionsfähiger als solche Metalle wie Aluminium und Zink. Das würde bedeuten, daß diese Metalle in sauren Lösungen durch Wasserstoff-Ionen nicht oxydiert werden könnten. Wasserstoff würde aus Säuren von ihnen nicht verdrängt werden. Es ist also zu beachten, daß man nicht über die Gesetzmäßigkeiten der chemischen Eigenschaften elementarer Stoffe sprechen kann, indem man lediglich den Bau der Atome der betreffenden Elemente zugrunde legt.

2

Behandlung der Nichtmetalle der VI. Hauptgruppe

Struktur und Eigenschaften des Sauerstoffs

Die Beschreibung der Molekülstruktur des Sauerstoffs als System aus zwei miteinander durch zwei Atombindungen verknüpften Atomen entspricht nicht ganz der tatsächlichen Lage der Dinge. Flüssiger und fester Sauerstoff besitzen paramagnetische Eigenschaften, werden also in ein Magnetfeld hineingezogen. Das spricht für das Auftreten zweier ungepaarter Elektronen im Sauerstoffmolekül. Deshalb gibt die Formel



die Molekülstruktur des Sauerstoffs nicht exakt wieder. Eine Erklärung für den Paramagnetismus beim Sauerstoff ist nur auf der Grundlage der Molekülorbital-Methode möglich, die im Chemieunterricht jedoch nicht behandelt wird.

Die vereinfachte Formel für molekularen Sauerstoff beinhaltet nur, daß im Sauerstoffmolekül die Differenz zwischen der Anzahl der bindenden und lockernden Elektronen gleich 4 ist. Das entspricht 2 Bindungen zwischen den Atomen.

Sauerstoff weist Molekülstruktur auf. Diese Tatsache läßt auf ein Molekülgitter im festen Aggregatzustand schließen.

Die Stabilität eines solchen Gitters ist nicht groß. In Abhängigkeit davon besitzt Sauerstoff niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen. In dieser Beziehung kommt Sauerstoff in seinen Eigenschaften dem Fluor nahe (Tab. 30).

Physikalische Eigenschaften	Sauerstoff	Fluor
Relative Molekülmasse	32	38
Zusammensetzung des Moleküls	O ₂	F ₂
Schmelztemperatur in °C	-219,0	-223
Siedetemperatur in °C	-183,0	-187,9
Kristallgittertyp	Molekülgitter	Molekülgitter
Dissociationsenergie der Bindung in kJ · mol ⁻¹	493,7	159,5

Tabelle 30 Vergleich physikalischer Eigenschaften von Sauerstoff und Fluor

Die große Differenz zwischen den Bindungsenergien der Sauerstoff- und Fluormoleküle ist durch die unterschiedliche Molekülstruktur der Stoffe zu erklären. Im Fluormolekül sind die Atome nur durch eine Einfachbindung verknüpft, im Sauerstoffmolekül durch zwei Bindungen. Das führt zur Erhöhung der Stabilität der Bindung, was auch durch eine Reihe experimenteller Daten bestätigt werden konnte. So beträgt der Kernabstand im Fluormolekül 0,144 nm, im Sauerstoffmolekül dagegen 0,121 nm. Ungeachtet dessen, daß sich die Atomradien in umgekehrter Richtung verändern (Fluor hat einen Atomradius von 0,042 nm, Sauerstoff einen solchen von 0,047 nm), ist der Kernabstand im Fluormolekül größer als die Summe der Atomradien (um 0,06 nm) — eine Folge der abstoßenden Wirkung der Außenelektronen im Molekül.

Die schlechte Wasserlöslichkeit des Sauerstoffs ist auf die chemische Bindung im Sauerstoffmolekül (unpolare Atombindung) zurückzuführen. Die übliche, in den Lehrbüchern empfohlene Behandlung der Eigenschaften eines elementaren Stoffes, die vom Atombau des Elements ausgeht, stellt eine starke Vereinfachung dar und entspricht nicht den Realitäten. Ein derartiges Vorgehen negiert den Einfluß der chemischen Bindung auf die Eigenschaften eines elementaren Stoffes und führt oft zur Gleichsetzung der Eigenschaften der Einzelatome und der Eigenschaften jener elementaren Stoffe, die von den Atomen dieser Elemente gebildet werden.

Die Kenntnisse der Schüler über den Bau des Sauerstoffatoms lassen lediglich Voraussagen in bezug auf die Reaktivität des Sauerstoffs gegenüber elementaren Reduktionsmitteln zu. Über die Realisierung der betreffenden Reaktionen ist damit aber noch nichts gesagt. Wenn der elementare Stoff Sauerstoff eine Aggregation von Einzelatomen darstellen würde, hätte seine Wechselwirkung mit anderen Stoffen einen völlig anderen Charakter, als das im Experiment zu beobachten ist. So müßten bei der Bildung von 1 mol Lithiumoxid aus Sauerstoff- und Lithiumatomen 1166 kJ frei werden. Die in der Praxis meßbare Energie von nur 596 kJ · mol⁻¹ bezieht sich auf die Bildung von Lithiumoxid aus metallischem Lithium (in festem Zustand) und Sauerstoff als elementärem Stoff.

Aus diesem Grunde muß bei der Behandlung der chemischen Eigenschaften von Sauerstoff erläutert werden, daß die Wechselwirkung nicht nur im Elektronenübergang von den Atomen des Reduktionsmittels zu den Sauerstoffatomen besteht, sondern daß außerdem die chemischen Bindungen sowohl in den Sauerstoffmolekülen aufzuspalten sind als auch zwischen den Atomen der Stoffe, mit denen sie reagieren.

Eine Reduktion der Atome (oder Moleküle) des Sauerstoffs zu zweifach negativ geladenen Ionen O²⁻ entspricht nicht den experimentellen Untersuchungsergebnissen. Deshalb kann man bei der Betrachtung der Struktur verschiedener Sauerstoffverbindungen nur bedingt von einem Auftreten eines Sauerstoff-Ions mit der Oxydationszahl -2 des Sauerstoffs sprechen.

Die Notwendigkeit einer Energiezufuhr nicht nur zur Aufspaltung der Bindung zwischen den Atomen in den Sauerstoffmolekülen, sondern auch zur Aufspaltung der Bindung in den Stoffen, mit denen sie reagieren, soll am Beispiel der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Graphit, weißem Phosphor und Schwefel gezeigt werden. Die Entstehung einer Verbindung aus zwei

elementaren Stoffen bedingt die Zerstörung der chemischen Bindungen zwischen den Atomen der elementaren Stoffe und die Ausbildung von Bindungen zwischen den Atomen der Verbindung. Die algebraische Summe dieser Werte ergibt die Bildungsenthalpie der Verbindung (Tab. 31).

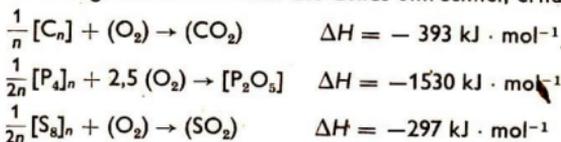
Energie- charakteristiken	Teilvorgänge der Oxidbildung in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Kohlendioxid	Phosphorpentoxid	Schwefeldioxid
Für die Aufspaltung der Bindungen in den elementaren Stoffen nötige Energie	$\frac{1}{4n} [\text{C}_n] \rightarrow \frac{1}{4} (\text{C})$ + 177,5	$\frac{1}{20n} [\text{P}_4]_n \rightarrow \frac{1}{5} (\text{P})$ + 60	$\frac{1}{32n} [\text{S}_8]_n \rightarrow \frac{1}{4} (\text{S})$ + 69
Für die Aufspaltung der Bindungen in den Sauerstoffmolekülen nötige Energie	$\frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{2} (\text{O})$ + 123	$\frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{2} (\text{O})$ + 123	$\frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{2} (\text{O})$ + 123
Algebraische Summe	+ 300,5	+ 183	+ 192
Energiegewinn bei der Bildung der Verbindung aus Einzelatomen	$\frac{1}{4} (\text{C}) + \frac{1}{2} (\text{O}) \rightarrow \frac{1}{4} (\text{CO}_2)$ - 399	$\frac{1}{5} (\text{P}) + \frac{1}{2} (\text{O}) \rightarrow \frac{1}{10} [\text{P}_2\text{O}_5]$ - 336	$\frac{1}{4} (\text{S}) + \frac{1}{2} (\text{O}) \rightarrow \frac{1}{4} (\text{SO}_2)$ - 267
Energiebilanz des Gesamtprozesses	$\frac{1}{4n} [\text{C}_n] + \frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{4} [\text{CO}_2]$ - 98,5	$\frac{1}{20n} [\text{P}_4]_n + \frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{10} [\text{P}_2\text{O}_5]$ - 153	$\frac{1}{32n} [\text{S}_8]_n + \frac{1}{4} (\text{O}_2) \rightarrow \frac{1}{4} (\text{SO}_2)$ - 74,2

Tabelle 31 Energiecharakteristik für die Teilvorgänge bei der Bildung von Oxiden aus elementaren Stoffen

Die eckigen Klammern geben an, daß sich der betreffende Stoff in festem Zustand befindet. Runde Klammern kennzeichnen den gasförmigen Aggregatzustand. Die Berechnungen sind auf die flüchtige Modifikation des Phosphorsäureanhydrids mit einem Molekülgitter bezogen, in dessen Gitterpunkten sich Moleküle der Zusammensetzung P_4O_{10} befinden.

Alle Energiecharakteristiken sind auf äquivalente Mengen bezogen. Mit den entsprechenden Koeffizienten multipliziert, kann man die Bindungsenergie für 1 mol der Stoffe erhalten: $[\text{C}_n] - 710 \text{ kJ}$, $[\text{P}_4]_n - 300 \text{ kJ}$, $[\text{S}_8]_n - 275 \text{ kJ}$, $(\text{CO}_2) - 1596 \text{ kJ}$, $[\text{P}_2\text{O}_5]_n - 3368 \text{ kJ}$, $(\text{SO}_2) - 1067 \text{ kJ}$.

Wenn man die Energiebilanz auf 1 mol des Oxids umrechnet, erhält man:



Die berechneten Werte für die Bildungsenthalpie stimmen gut mit den auf experimentellem Wege gewonnenen Werten überein.

Die geringere Reaktivität von Graphit (oder Kohle) gegenüber Sauerstoff wird durch die größere Festigkeit der Bindung zwischen den Atomen im Graphitkristall (oder in der Kohle) bedingt. Sauerstoff reagiert heftiger mit Phosphor, weil die Zerstörung der chemischen Bindung in den Phosphormolekülen weniger Energie erfordert. Der sehr große Energiegewinn bei der Bildung von Phosphorpentoxid wird durch die geringe Stabilität der chemischen Bindung im festen Phosphor sowie die große Bindungsenergie zwischen den Atomen im entstandenen Oxid hervorgerufen. Schließlich ist der sehr kleine Energiegewinn bei der Bildung von Schwefeldioxid von der geringen Festigkeit zwischen den Atomen im Oxidmolekül abhängig — ungeachtet der relativ leichten Aufspaltbarkeit der Bindungen zwischen den Atomen in den Molekülen des Schwefels. Die Reaktivität der betreffenden elementaren Stoffe gegenüber Sauerstoff nimmt deshalb in folgender Reihe ab:



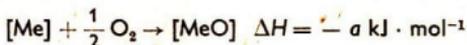
Würden alle aufgeführten elementaren Stoffe aus einzelnen Atomen bestehen, fielen ihre Reaktivität gegenüber Sauerstoff in der Richtung $C \rightarrow P \rightarrow S$. Die Erklärung dafür liegt darin, daß die Atome des Elements Kohlenstoff eine sehr feste Bindung mit den Sauerstoffatomen eingehen. Die Bildungsenthalpie für Kohlendioxid würde in diesem Falle $276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen, für Phosphorpentoxid $213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Schwefeldioxid $144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Folglich müssen bei der Beurteilung des Entstehens einer Verbindung aus elementaren Stoffen die Festigkeit der chemischen Bindung, der Polymerisationsgrad und die räumliche Koordination der Atome sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Endstoffe berücksichtigt werden.

Der Einfluß des Polymerisationsgrades der Ausgangs- und Endstoffe läßt sich am besten aus einer Gegenüberstellung der Energiewerte für die Bildung äquivalenter Mengen von Siliziumdioxid und Kohlendioxid ersehen. Die nötige Energie für die Zerstörung aller Bindungen in kristallinem Silizium sowie seine Umwandlung in Einzelatome ist mit $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ fast zweimal kleiner als für Graphit (infolge des geringeren Polymerisationsgrades bei Silizium). Die Energie aller Bindungen zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen im Kristall $[\text{SiO}_2]_n$ beträgt $438 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist größer als die im Kohlendioxid. Deshalb ist die Bildungsenthalpie des Siliziumdioxids mit $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2,2mal so groß wie die Bildungsenthalpie des Kohlendioxids infolge der Polymerisation des Siliziumdioxids. Würde man von Siliziumatomen ausgehen, wäre die Bildungsenthalpie seines Dioxids mit $315 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nur 1,14mal größer als die des Kohlendioxids. Die molare Bildungsenthalpie von monomerem Siliziumdioxid aus festem Silizium und molekularem Sauerstoff ist mit $309 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1,3mal kleiner als für Kohlendioxid.

Die Koordinationszahl des Kohlenstoffs im Kohlendioxidmolekül ist 2. Das Kohlenstoffatom ist mit jedem Sauerstoffatom durch eine σ -Bindung und eine π -Bindung verknüpft. Im Siliziumdioxid ist jedes Siliziumatom tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben (\nearrow S. 179). Die Strukturformel $\text{O} = \text{Si} = \text{O}$ verfälscht demnach die Vorstellungen über den Bau dieses Stoffes. Aus diesem Grunde unterscheiden sich die Eigenschaften des Siliziumdioxids

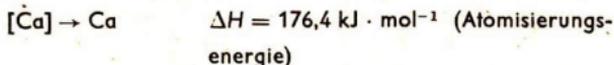
derartig stark von den Eigenschaften des Kohlendioxids. Andere vergleichbare polymere Verbindungen sind ebenfalls durch hohe Schmelztemperaturen, große Festigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit gekennzeichnet.

Es soll nun die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit einigen Metallen betrachtet werden. Zur Zerstörung der Bindungen zwischen Metallatomen bedarf es einer Energiemenge, die der Sublimationsenergie des betreffenden Metalls entspricht. Außerdem müssen die Bindungen zwischen den Atomen in den Sauerstoffmolekülen aufgespalten werden. Schließlich wird bei der Vereinigung der Einzelatome des Metalls und des Sauerstoffs ein Energiebetrag frei, der gleich der Energie aller Bindungen zwischen den Teilchen im entstandenen Oxid ist. Die algebraische Summe dieser drei Energiewerte ist gleich der Bildungsenthalpie des Metalloxids aus den elementaren Stoffen.



Als Beispiel sind die Energieverhältnisse bei der Bildung von festem Kalziumoxid aus metallischem Kalzium und gasförmigem Sauerstoff geeignet. Der Gesamtvorgang wird in drei Teilschritte zerlegt:

1. Die Umwandlung eines Mols festen Kalziums in den gasförmigen Zustand (bei dem das Gas aus Atomen besteht), wofür ein Energiebetrag von 176,4 kJ erforderlich ist,
2. Die Umwandlung eines halben Mols gasförmigen Sauerstoffs in Einzelatome, wofür 246,8 kJ gebraucht werden,
3. Die Bildung eines Mols festen Kalziumoxids aus Kalzium- und Sauerstoffatomen, wobei ein Energiegewinn von 1052,8 kJ zu verzeichnen ist; der Wert ist gleich der Gitterenergie.



Die Bildung der algebraischen Summe aus den drei Energiewerten führt zu dem Ergebnis, daß bei der Reaktion von festem Kalzium mit gasförmigem Sauerstoff zu festem Kalziumoxid 629,6 kJ \cdot mol⁻¹ frei werden.



Für diese Elemente liegt demnach der energetisch günstige Zustand dann vor, wenn sie sich in gebundener Form im Kalziumoxidkristall befinden.

Es soll nun der Bildungsvorgang von Zinkoxid betrachtet werden. Die Atomisierungsenergie des Zinks ist kleiner als die des Kalziums und beträgt 130,3 kJ \cdot mol⁻¹. Die Aufspaltung aller chemischen Bindungen eines Mols

festen Zinks ist leichter zu realisieren als bei Kalzium. Die Tatsache jedoch, daß die Bildungsenthalpie des Zinkoxids nur $348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt (sie ist damit fast zweimal kleiner als die Bildungsenthalpie des Kalziumoxids), zeugt von einer geringen Bindungsenergie zwischen den Atomen im festen Zinkoxid (sie hat einen Wert von $726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Kalzium gegenüber Sauerstoff reaktionsfähiger ist als Zink. Tabelle 32 enthält die Bildungsenthalpien einiger Oxide.

Formel des Oxids	Bildungsenthalpie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Formel des Oxids	Bildungsenthalpie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CaO	-629,6	K ₂ O	-362,8
BeO	-614,4	Rb ₂ O	-348,6
MgO	-601,0	ZnO	-347,6
Li ₂ O	-596,0	Cs ₂ O	-345,2
SrO	-582,8	Fe ₂ O ₃	-820,2
Sc ₂ O ₃	-1705,2	CdO	-273,6
BaO	-557,6	H ₂ O	-241,6
Al ₂ O ₃	-1667,4	CuO	-155,4
Na ₂ O	-420,6	HgO	-89,4
Cr ₂ O ₃	-1125,6	Ag ₂ O	-26,7
Ga ₂ O ₃	-1093,2	Au ₂ O ₃	+53,5

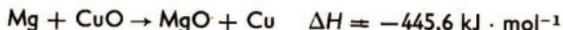
Tabelle 32 Bildungsenthalpien von Oxiden

Die Anordnung der Oxide in Tabelle 32 entspricht der Reihenfolge, in der sich ihre Stabilität verringert.

Die Reaktivität der Metalle gegenüber Sauerstoff fällt wie folgt von links nach rechts (zum Vergleich wurde der Wasserstoff in diese Reihe eingeschlossen): Ca, Be, Mg, Li, Sr, Sc, Ba, Al, Na, Cr, Ga, K, Rb, Zn, Cs, Fe, Cd, H₂, Hg, Ag, Au.

Alle Metalle (in freier Form), deren Oxide eine größere molare Bildungsenthalpie besitzen (auf äquivalente Mengen bezogen), vermögen andere Metalle aus Oxiden zu verdrängen, wenn diese eine kleinere Bildungsenthalpie aufweisen.

Liegen die Temperaturen in Nähe der Zimmertemperatur, sind solche Reaktionen sehr wahrscheinlich, die exotherm sind. So verdrängt Magnesium Kupfer aus seinem Oxid:



Zink verdrängt Chrom nicht aus seinem Oxid, da die zur Reduktion äquivalenter Mengen des Chromoxids notwendige Energie ($187,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) nicht durch den Energiegewinn bei der Bildung von äquivalenten Mengen Zinkoxid ($173,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) gedeckt werden könnte.

Eigenschaften des Wassers

Die verhältnismäßig geringe Reaktivität des Wassers kann mit der Festigkeit der Bindung in den Molekülen und mit der beträchtlichen Reaktionsenthalpie seiner Bildungsreaktion ($-241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) erklärt werden. Die Reaktionsenthalpie für die Synthese des Wassers bedingt eine relativ große Beständigkeit und eine relativ geringe Reaktionsfähigkeit des Wassers. Die exotherme Reaktion der Wasserbildung aus den Elementen läßt sich auf der Grundlage folgender bekannter Angaben berechnen:

Bildung von Wasserstoff aus freien Atomen:



Bildung von Sauerstoff:



Bildung eines Mols Wasserdampf aus den Elementen:



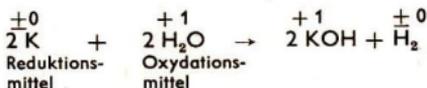
Addition der drei Gleichungen (nach Zuschnitt der Koeffizienten) ergibt:



Würde sich also 1 mol Wasserdampf aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bilden, müßte dessen Bildungsenthalpie $-919,4 \text{ kJ}$ betragen. Da im Wassermolekül das Sauerstoffatom mit zwei Atomen Wasserstoff verknüpft ist, erhält man nach Division der Bildungsenthalpie durch zwei für die mittlere Energie jeweils einer Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung in den Wassermolekülen den Wert $459,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit ist bestätigt, daß die Stabilität des Wassers auf die Festigkeit der Bindung der Atome in seinen Molekülen zurückzuführen ist.

Bei chemischen Reaktionen mit Elementen kann Wasser nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als Reduktionsmittel auftreten. Dieser Doppelcharakter liegt darin begründet, daß sich die Bestandteile des Wassermoleküls teilweise im oxydierten und teilweise im reduzierten Zustand befinden. Man sollte im Chemieunterricht von den Schülern nicht unbedingt verlangen, daß sie sich alle Reaktionen einprägen. Wenn sie den Charakter der Bindung im Molekül erfassen sowie den Grad der Polarität dieser Bindung erkennen, werden die Schüler leicht über die Möglichkeit des Verlaufs der jeweiligen chemischen Reaktion urteilen können.

Die Bindung der Atome im Wassermolekül ist kovalent polar. Wasserstoff hat die Oxydationszahl $+1$, Sauerstoff -2 . Wasser kann elementare Stoffe oxydieren, indem es zu Wasserstoff reduziert wird. Dazu sind sehr starke Reduktionsmittel, zum Beispiel Alkalimetalle erforderlich, da die Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser sehr fest ist.



In dieser Reaktion hat Wasser gegenüber Kalium die Eigenschaften eines Oxydationsmittels. Oft wird versucht, die Reaktionen der Metalle mit Wasser auf der Grundlage der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle zu erklären, was nicht richtig ist. Diese Reihe widerspiegelt die Gesetzmäßigkeiten der Reaktionen zwischen freien Metallen und Säurelösungen der Aktivität 1. Eine derartige Aktivität tritt in Lösungen starker Säuren, aber nicht in Wasser auf.

Für angenäherte Berechnungen läßt sich die Aktivität durch die Konzentration ersetzen. Man sieht dann ein, daß Wasser im Vergleich zu einer Lösung, die 1 mol Wasserstoff-Ionen in einem Liter enthält, einen Elektrolyten verkörpert, in welchem die Konzentration der Wasserstoff-Ionen zehnmillionenmal kleiner ist ($c_{H^+} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Deshalb ist das Oxydationspotential der Wasserstoff-Ionen des Wassers um 0,41 V kleiner als das Oxydationspotential dieser Ionen in einer Säurelösung der Aktivität 1. Bei der Entwicklung eines halben Mols Wasserstoff aus Wasser wird aus diesem Grunde auch weniger Energie frei als bei der Entwicklung von ebensoviel Wasserstoff aus einer verdünnten Säure. Da die Abscheidung des Wasserstoffs gewöhnlich noch mit einer Überspannung verbunden ist, ist dieser Wert noch kleiner und das Oxydationspotential der Wasserstoff-Ionen noch negativer. Die Anordnung der Metalle hat dann folgendes Aussehen:



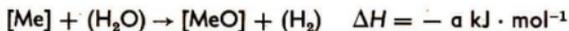
Wasser kann nur solche Metalle oxydieren, die links von Wasserstoff stehen, und unter normalen Bedingungen nicht die Metalle, die in dieser Reihe rechts von Wasserstoff angeordnet sind. Einige Metalle — darunter Magnesium und Aluminium — werden von Wasser bei gewöhnlichen Bedingungen dennoch nicht oxydiert. Sie bilden eine dichte Oxidschicht auf der Metalloberfläche aus oder ein schwerlösliches Metallhydroxid, das den Austritt der Metall-Ionen in die Lösung erschwert.

Bei der chemischen Reaktion eines Metalls mit Wasser werden Bindungen zwischen den Atomen im Metallgitter und in Wassermolekülen aufgespalten und neue Bindungen zwischen Metall-Ionen und Hydrathüllen sowie zwischen Wasserstoffatomen in Wasserstoffmolekülen ausgebildet.

Die äußerlich sichtbare stürmische Reaktion des Kaliums mit Wasser wird durch die Löslichkeit des entstehenden Hydroxids hervorgerufen.

Oft versucht man, Gesetzmäßigkeiten der chemischen Reaktion zwischen Metallen und Wasserdampf auf der Grundlage der elektrochemischen Spannungsreihe zu deuten, obwohl die Reihe in keiner Beziehung zu diesen Reaktionen steht.

Die Reaktionsgleichung für die chemische Reaktion zwischen Metallen und Wasserdampf in allgemeiner Form lautet:



Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie solcher Reaktionen ist von der Bildungsenthalpie des Metalloxids (Tab. 32, S. 139) der Wert für die Bildungsenthalpie von Wasserdampf ($241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) abzuziehen.

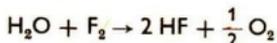
Derartige Berechnungen führen zu dem Ergebnis, daß die Reaktion von Wasserdampf mit Kalzium am meisten exotherm verläuft. Nach der abneh-

menden Reaktionsenthalpie für die Reaktion mit Wasserdampf können die Metalle in nachstehender Reihenfolge angeordnet werden:

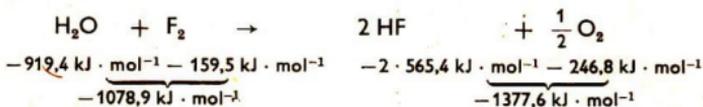


Alle Metalle, die in dieser Reihe vor Wasserstoff stehen, können von Wasserdampf zu Oxiden oxydiert werden. Diese Reihe fällt mit der Reaktivitätsreihe der Metalle gegenüber Sauerstoff zusammen. Vergleicht man sie mit der Reaktivitätsreihe der Metalle gegenüber flüssigem Wasser, wird sichtbar, daß die Veränderung der Reaktivität der Metalle in beiden Reihen unterschiedlich ist.

Die reduzierenden Eigenschaften des Wassers kommen gegenüber starken Oxydationsmitteln zur Geltung, die zur Ausbildung einer im Vergleich zu Sauerstoff stabileren chemischen Bindung mit Wasserstoff befähigt sind. Ein derartiges Oxydationsmittel ist Fluor, das dabei eine stabilere Verbindung als Wasser, den Fluorwasserstoff, bildet.



Diese qualitative Kennzeichnung des Vorgangs läßt sich quantitativ ausdrücken.



Die Differenz der Werte beträgt etwa $-300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das ist die Reaktionsenthalpie der Reaktion von Wasserdampf mit Fluor. Auch mit flüssigem Wasser geht Fluor eine Verbindung ein.

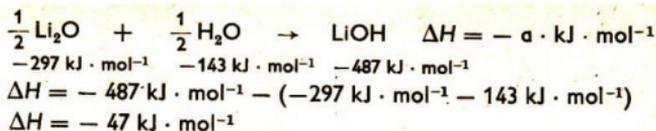
Behandelt man die Stoffeigenschaften in dieser Weise, werden die Schüler in die Lage versetzt, im weiteren Verlauf des Unterrichts Schlußfolgerungen in bezug auf die Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff zu ziehen. Auch in diesem Fall entstehen Moleküle mit festeren Bindungen als in den Ausgangsstoffen.



Man kann die angeführten Beispiele dahingehend verallgemeinern, daß die oxydierenden Eigenschaften der elementaren Stoffe Fluor, Sauerstoff und Stickstoff in der Folge $\text{F}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2$ abnehmen.

Große Bedeutung haben Reaktionen unter Teilnahme von Wasser, bei denen sich die Oxydationszahlen nicht ändern, zum Beispiel die Reaktion von Wasser mit Oxiden. Ihre Behandlung trägt oft recht dogmatischen Charakter. Die Schüler wissen im allgemeinen nur, daß sich die einen Oxide mit Wasser umsetzen, andere dagegen nicht. Die Ursache dafür ist ihnen unbekannt, obwohl sie auf einem leicht zugänglichen Niveau vermittelt werden könnte.

So beträgt die Bildungsenthalpie des Lithiumoxids $\text{Li}_2\text{O} -594 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Bildungsenthalpie des Lithiumhydroxids LiOH beträgt $-487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus diesen Angaben läßt sich die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Lithiumoxid mit Wasser berechnen.



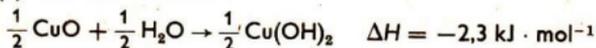
Die chemische Reaktion ist exotherm und läuft freiwillig unter Freisetzung von $47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion von Natriumoxid mit Wasser beträgt $-73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es kann jetzt die Reaktionsenthalpie der angenommenen Reaktion von Kupfer(II)-oxid mit Wasser berechnet werden. Die Bildungsenthalpie des Kupfer(II)-hydroxids beträgt $-446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dann ergäbe sich als Reaktionsenthalpie für die Reaktion:

$$\Delta H = -446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-155,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H = -4,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

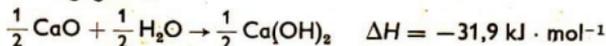
Dieser unerhebliche Wert für die Reaktionsenthalpie ist der Grund dafür, warum man praktisch keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen Kupfer(II)-oxid und Wasser beobachtet.

Die Bildungsenthalpien betragen bei äquivalenten Mengen für Natriumhydroxid $-426,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Kupfer(II)-hydroxid $-223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus den Reaktionsgleichungen für die Hydroxidbildung aus Oxiden geht hervor, daß bei der Entstehung von Natriumhydroxid 30mal mehr Energie frei wird als bei der angenommenen Reaktion der Bildung von Kupfer(II)-hydroxid aus Kupfer(II)-oxid und Wasser.



Eben deshalb reagiert Kupfer(II)-oxid praktisch nicht mit Wasser.

Entsprechende Betrachtungen werden für die Bildung von Kalziumhydroxid angestellt. Die molare Bildungsenthalpie des Kalziumhydroxids ist mit $-987,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegeben.



Zur Dehydratisierung äquivalenter Mengen der drei Hydroxide NaOH, $\frac{1}{2} \text{Ca(OH)}_2$, $\frac{1}{2} \text{Cu(OH)}_2$ sind demnach folgende Energiemengen aufzuwenden: $73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $31,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $2,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Natriumhydroxid zersetzt sich sogar bei der Siedetemperatur ($1388 \text{ }^\circ\text{C}$) noch nicht. Bei Kalziumhydroxid beginnt die Dehydratisierung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Kupfer(II)-hydroxid läßt sich bekanntlich schon bei geringer Temperaturerhöhung (in heißem Wasser) zerlegen. Während somit eine Hydratisierung des Kupfer(II)-oxids infolge der geringen Reaktionsenthalpie des Vorgangs nicht gelingt, geht deren Dehydratisierung leicht vonstatten.

Die Begründung für die relativ leichte Hydratisierung einiger basischer Oxide hängt zweifellos mit der chemischen Bindung zusammen. Die chemische Bindung in Oxiden der Elemente, die am Anfang einer Periode stehen, ist stark polar. Deshalb sind in Oxiden, wie Kaliumoxid, Natriumoxid, beim Sauerstoffatom mehr Elektronen konzentriert als in Oxiden mit weniger polarer Bindung. In diesem Zusammenhang ist das Bestreben zur Dezentra-

lisierung der Elektronen von besonderer Bedeutung. Diese Erscheinung wird Dissipation der Elektronen genannt.

Die Reaktion saurer Oxide mit Wasser führt oft zur Vergrößerung der Koordinationszahl des Zentralatoms oder gar zur Veränderung der Bindung zwischen ihm und Sauerstoffatomen. So wächst bei der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser die Koordinationszahl des Kohlenstoffs von 2 (im Kohlendioxid) auf 3 (in der Kohlensäure) bei gleicher Oxydationszahl +4.

In gasförmigem Schwefeltrioxid SO_3 hat Schwefel die Koordinationszahl 3, in Schwefelsäure beträgt sie jedoch 4, während sich die Oxydationszahl auch hier nicht ändert. Die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion ist entsprechend groß.



Das Fehlen einer Reaktion zwischen Siliziumdioxid und Wasser erklärt sich aus der koordinativen Sättigung des Siliziums im Kristallgitter seines Dioxids. Silizium hat hier in bezug auf Sauerstoff seine maximale Koordinationszahl erreicht. Die Änderung der Bindungsverhältnisse in einem solchen Polymeren würde deshalb den Aufwand einer hohen Energiemenge erfordern, die durch den angenommenen Vorgang der Reaktion mit Wasser nicht gedeckt werden könnte. Somit reagiert Siliziumdioxid nicht mit Wasser.

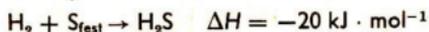
Der Einfluß der Gitterstruktur kommt besonders bei der Reaktion der Nichtmetalloxide mit Wasser zum Ausdruck. Für die meisten Nichtmetalloxide ist ein Molekülgitter charakteristisch, in denen π -Bindungen zwischen den Nichtmetallatomen und Sauerstoffatomen auftreten. Bei der Reaktion solcher Oxide mit Wasser läßt sich in den Molekülen die Koordinationszahl des Zentralatoms relativ leicht dadurch erhöhen, daß die vorhandenen π -Bindungen in stabilere σ -Bindungen übergehen. Bewegt man sich im Periodensystem nach links und unten, ist eine Abnahme der Anzahl der π -Bindungen festzustellen. Gleichzeitig vergrößern sich Koordinationszahl und Polymerisationsgrad. Die Fähigkeit zur Reaktion mit Wasser nimmt ab.

Die genannten Gesetzmäßigkeiten kann man am Beispiel der Oxide der Elemente der V. Hauptgruppe verfolgen. Wenn sich die drei ersten von ihnen, Distickstoffpentoxid, Phosphorpentoxid und Arsenpentoxid gut in Wasser lösen, so löst sich Antimonpentoxid nur noch schlecht in Wasser, während Wismut(V)-oxid in Wasser praktisch unlöslich ist. Zieht man zum Vergleich die Oxide der 2. Periode heran, Dichlorheptoxid, Schwefeltrioxid, Phosphorpentoxid, läßt sich der Einfluß des Kristallgitters auf die Reaktion der Nichtmetalloxide mit Wasser erkennen. Betrachtet man schließlich die Oxide der Elemente der IV. Hauptgruppe Kohlendioxid, Siliziumdioxid, Germaniumdioxid, Blei(IV)-oxid wird offensichtlich, daß der Übergang vom Molekülgitter bei Kohlendioxid zu Gittern mit höherer Koordination den Verlust der Fähigkeit zur Reaktion mit Wasser mit sich bringt.

Eigenschaften des Schwefels und seiner Verbindungen

Die Behandlung des Schwefels beginnt gewöhnlich mit Erörterungen über seinen Atombau. Die Außenschale enthält 2 Elektronen weniger als zur Bildung einer stabilen Elektronenkonfiguration nötig sind. Auf der Grundlage dessen wird eine geringe chemische Reaktivität als Nichtmetall angenommen. Im Rahmen einer derartigen Behandlung des Schwefels wie auch anderer Nichtmetalle wird die Aufmerksamkeit der Schüler auf das Erfassen des Zusammenhangs zwischen dem jeweiligen Element und dessen Verbindungen konzentriert. Bei einem solchen Vorgehen geht jedoch ein sehr wichtiger Aspekt verloren, der zum Verständnis der Beziehungen zwischen Element und elementarem Stoff sowie zwischen elementarem Stoff und zusammengesetztem Stoff (Verbindung des Elements) führt.

Im Chemieunterricht verfährt man richtig, wenn der Einfluß des Atombaus auf die chemischen Eigenschaften des Elements gezeigt wird. Dabei vergißt man jedoch häufig herauszustellen, welchen Einfluß der Atombau auf die Zusammensetzung und Struktur des elementaren Stoffes und die davon abhängenden Eigenschaften hat. Vergleicht man zum Beispiel die Eigenschaften von Schwefel und Sauerstoff gegenüber Wasserstoff, so ergibt sich, daß die Bildungsenthalpie von Wasserdampf ($241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) zwölfmal größer als die Bildungsenthalpie von Schwefelwasserstoff ist.



Es wird nicht immer berücksichtigt, daß sich ein solcher Vergleich auf die elementaren Stoffe und nicht auf die Elemente bezieht.

Wenn man die Entstehung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff aus Einzelatomen miteinander vergleicht, kommt man zu einem anderen Ergebnis.



Die Reaktivität des Elements Sauerstoff ist gegenüber Wasserstoff tatsächlich größer als die des Elements Schwefel. Die Zahlenwerte, auf deren Grundlage diese Reaktivität eingeschätzt wird, unterscheiden sich jedoch nicht so stark voneinander wie beim Vergleich der Reaktivität der elementaren Stoffe.

Interessant ist auch ein Vergleich der Entstehung von Schwefelwasserstoff aus molekularem Wasserstoff und gasförmigen zweiatomigen Schwefelmolekülen mit der analogen Entstehung von Wasserdampf. In diesem Fall würde die Bildungsenthalpie von Schwefelwasserstoff mit $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2,7 mal kleiner als die von Wasserdampf aus einfachen Stoffen sein. Ein derartiger Vergleich ist überzeugender, da man hierbei von elementären Stoffen ausgeht, die bindungsmäßig gleich „belastet“ sind und sich im gleichen Aggregatzustand befinden. Deshalb ist die Feststellung völlig richtig, daß die Reaktivität des Schwefels im Vergleich zu Sauerstoff kleiner ist. Das heißt aber ganz und gar nicht, daß die Reaktivität des elementaren Stoffes mit der Reaktivität des betreffenden Elements übereinstimmt. Es sollte jede Art absoluter Bewertung vermieden werden, die zu falschen Vorstellungen

über das Wesen der Reaktionen der Stoffe führt. Kann man zum Beispiel sagen, daß Schwefel in allen Fällen hinsichtlich seiner Eigenschaften gegenüber Metallen weniger reaktionsfähig als Sauerstoff ist? Die Antwort auf diese Frage geht aus der Zusammenstellung der folgenden Gleichungen hervor.



Es ist unbedingt nötig, den Eigenschaften der elementaren Stoffe als Existenzform der Elemente im freien Zustand im Chemieunterricht große Aufmerksamkeit zu widmen. Bei der Behandlung der Eigenschaften des Schwefels wie auch anderer nichtmetallischer Elemente sollte wie folgt vorgegangen werden:

1. Stellung des Elements im Periodensystem und Atombau,
2. Elementare Stoffe des betreffenden Elements, chemische Bindung zwischen den Atomen der elementaren Stoffe,
3. Verbreitung des Elements in der Natur,
4. Darstellung der elementaren Stoffe,
5. Physikalische und chemische Eigenschaften der elementaren Stoffe,
6. Eigenschaften der Verbindungen des Elements, ihre Darstellung und Verwendung.

Struktur und Eigenschaften des Schwefels

Wenn man bei der Behandlung des Atombaus des Schwefelatoms auf die Analogie zum Sauerstoffatom hinweist, muß man auch auf den Unterschied eingehen, der erstens darin besteht, daß die Außenschale beim Schwefelatom weiter vom Kern entfernt ist (im Vergleich zu den Atomen der Elemente der 2. Periode überhaupt) und zweitens darin, daß das Fassungsvermögen dieser Schale für Elektronen bedeutend größer ist (die Anzahl der „Elektronenplätze“ in dieser Schale ist um zehn größer als in der 2. Schale). Besser noch ist, die Eigenschaften des Schwefels mit den Eigenschaften nicht nur des Sauerstoffs, sondern auch des Chlors zu vergleichen und damit sowohl eine vertikale als auch eine horizontale Bewegung im Periodensystem der Elemente vorzunehmen. Im Vergleich zum Sauerstoffatom hat das Schwefelatom zwar eine größere Anzahl von Elektronenschalen, aber die gleiche Anzahl von Außenelektronen sowie die gleiche Anzahl ungepaarter Elektronen, die zur Ausbildung von Bindungen befähigt sind. Im Vergleich zum Chloratom hat das Schwefelatom die gleiche Anzahl von Elektronenschalen, aber ein Außenelektron weniger. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen, die an der Ausbildung von Bindungen teilnehmen, ist bei den Schwefelatomen mit zwei doppelt so groß wie bei den Chloratomen. Deshalb können Schwefelatome Bin-

Abb. 46 Struktur
des Schwefelmoleküls S_8

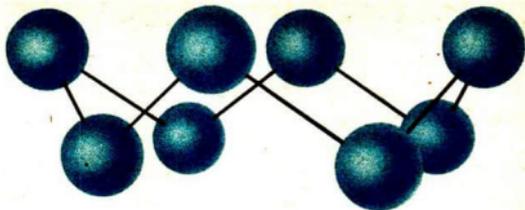
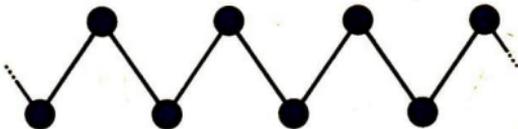


Abb. 47 Schematische
Darstellung der Anordnung
der Schwefelatome
in kettenförmigen
Schwefelmolekülen S_{∞}



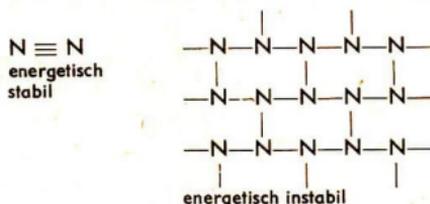
dungen mit zwei benachbarten Atomen eingehen —S—S—S—, wodurch entweder eine Ringstruktur oder eine Linearstruktur zustande kommt. In den Gitterpunkten der Kristalle des rhombischen Schwefels befinden sich Moleküle der Zusammensetzung S_8 (Abb. 46). Beim Erhitzen auf $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Schwefel dunkelbraun und zähflüssig wie Harz. Diese Umwandlung ist verbunden mit einer Zerstörung der ringförmigen Moleküle und einer Entstehung polymerer Moleküle S_{∞} mit Kettenform, die aus einigen hundert Atomen zusammengesetzt sind (Abb. 47). Schwefeldampf besteht aus Molekülen verschiedener Art, aus Molekülen der Zusammensetzung S_8 , S_6 , S_4 und S_2 . Eine Veränderung der Zusammensetzung der Moleküle ruft eine Veränderung der Farbe des Dampfes von orangegelb bis hellgelb hervor.

Die Struktur der zweiatomigen Schwefelmoleküle S_2 ist der Struktur der Sauerstoffmoleküle O_2 analog. Die Bindungsenergie in Molekülen S_2 beträgt $418\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie ist kleiner als die Bindungsenergie in Sauerstoffmolekülen ($493,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die verringerte Bindungsenergie ist eine Folge der Vergrößerung des Kernabstands der Atome. Hier ist jedoch keine derartige Anomalie anzutreffen, wie sie beim Fluormolekül und Chlormolekül festgestellt wurde (wo die Bindungsenergie nicht ab-, sondern zunahm). Deshalb kann die normale Verringerung der Bindungsenergie vom Sauerstoffmolekül O_2 zum Schwefelmolekül S_2 als Bestätigung für eine analoge Struktur dieser Moleküle betrachtet werden. Bei einer Temperatur von annähernd $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dissoziieren die Schwefelmoleküle S_2 in Schwefelatome. Schwefel stellt im Unterschied zu Halogenen und Sauerstoff, deren Moleküle zweiatomig sind, bei gewöhnlichen Bedingungen einen Stoff mit komplizierter Struktur dar. Die Vereinigung von mehr als 2 Atomen ist eine Bestätigung der 8 - N-Regel, daß bei Stoffen mit Atombindung jedes Atom $8 - N$ benachbarte Atome hat (N bedeutet die Nummer der Hauptgruppe des Periodensystems, in der das jeweilige Element angeordnet ist). Deshalb sind auch die Edelgase einatomig, wenn man diesen Elementen die Gruppennummer VIII zuschreibt. Die Anzahl der benachbarten Atome beträgt bei den Halogenatomen $8 - 7 = 1$. Jedes Atom kann nur mit einem Atom verbunden sein, weshalb die Moleküle zweiatomig sind. Die Anzahl der benachbarten

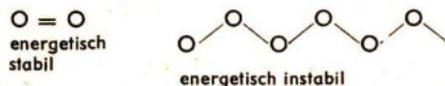
Atome für ein Schwefelatom ergibt sich zu $8 - 6 = 2$, was die Fähigkeit zur Bildung ring- und kettenförmiger Strukturen bewirkt. Die Nichtmetallatome der V. Hauptgruppe können $8 - 5 = 3$ benachbarte Atome haben. Das erklärt unter anderem die Existenz sowohl von Gittern aus Molekülen der Zusammensetzung P_4 (bei weißem Phosphor) als auch von Schichtatommitteln, in denen jedes Phosphoratom ebenfalls mit drei anderen Atomen verbunden ist (bei rotem Phosphor). Schließlich bildet auch die Struktur des Diamantkristalls, darin hat jedes Kohlenstoffatom vier benachbarte Kohlenstoffatome aufzuweisen, ein Beispiel für die $8-N$ -Regel. Auf den ersten Blick mag es scheinen, als ob diese Regel bei Anwendung auf Sauerstoff O_2 und Stickstoff N_2 nicht gültig wäre. Das hängt mit der Anwesenheit von Mehrfachbindungen in den Molekülen dieser Stoffe zusammen. Im Stickstoffmolekül gibt es außer der σ -Bindung noch zwei π -Bindungen, die infolge des geringen Kernabstands der Atome (0,11 nm) recht stabil sind.

Die größere Anzahl Außenelektronen im Sauerstoffmolekül (12 Außenelektronen) bedingt einen größeren Kernabstand (0,121 nm). Aus diesem Grunde ist die Überlappung der Atomorbitale geringer, und die Energie der π -Bindung nimmt ab. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Außenelektronen auf 14 im Fluormolekül führt zu einem noch größeren Kernabstand (0,142 nm), was sich auch auf die Energie der σ -Bindung auswirkt.

Der Energieanteil der π -Bindungen an der Gesamtenergie des Moleküls ist in den Molekülen des Stickstoffs und Sauerstoffs besonders groß. Wenn man sich einen Stoff vorstellt, in dem jedes Stickstoffatom mit drei benachbarten Atomen über σ -Bindungen in Wechselwirkung steht, wäre eine Bildung aus gewöhnlichen Molekülen nur auf endothermem Wege möglich.



Ebenso könnte der Übergang von gewöhnlichem molekularem Sauerstoff in fadenförmige Kristalle, in denen jedes Sauerstoffatom mit zwei benachbarten Atomen verknüpft ist, nur endotherm erfolgen.



Deshalb ist es für die Stickstoff- und Sauerstoffatome entschieden „vorteilhafter“, als Moleküle der Zusammensetzung N_2 und O_2 vorzukommen und nicht als polymere Stoffe des Typs $[N_2]_{\text{fest}}$ beziehungsweise $[O_2]_{\text{fest}}$. Umgekehrt ist bei Kohlenstoff der Energieanteil der π -Bindungen in den Molekülen C_2 kleiner als die Energie, die im Graphit- und Diamantkristall auf eine einzelne σ -Bindung entfällt. Für Kohlenstoffatome ist es energetisch günstiger, in Kristallen Moleküle der Zusammensetzung C_2 zu bilden.

Bei Stickstoff liegt demnach eine günstige Elektronenkonfiguration für die Ausbildung einer festen Mehrfachbindung vor. Für Elemente im Periodensystem links von Stickstoff ist die Bindung der Atome in Molekülen weniger schwach wegen der kleineren Elektronenanzahl in den Molekülen, für rechts von Stickstoff angeordnete Elemente ebenfalls, aber wegen der größeren Elektronenanzahl. Nur im Stickstoffmolekül ist die Gesamtelektronenanzahl wie auch die Anzahl der Außenelektronen nicht zu klein und nicht zu groß. Ein solcher Einfluß der π -Bindungen auf die Gesamtenergiebilanz im Molekül ist besonders für die elementaren Stoffe kennzeichnend, die von den Elementen der 2. Periode gebildet werden.

Für die elementaren Stoffe aus den Elementen der 3. Periode und der folgenden Perioden nimmt der Anteil der π -Bindungen an der Gesamtenergiebilanz infolge der wachsenden Abstoßung der Elektronen und des damit verbundenen Anwachsens des Abstands zwischen den Atomkernen ab. Das führt schließlich dazu, daß die Atome in den elementaren Stoffen nur durch σ -Bindungen verbunden sind, was auch die Möglichkeit einer Erhöhung der Anzahl benachbarter Atome bedingt. Für die Elemente im unteren Teil des Periodensystems sind Mehrfachbindungen selbst für ihre Verbindungen nicht mehr typisch.

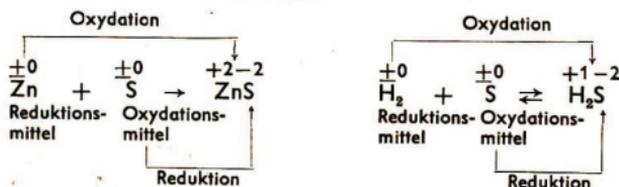
Was die Behandlung dieser Problematik im Chemieunterricht anbelangt, sollte man die Aufmerksamkeit nur auf folgendes konzentrieren: Im Unterschied zu Sauerstoff, dem Vorgänger in der Hauptgruppe, und zu Chlor, dem Nachbarn in der Periode, ist Schwefel zur Bildung komplizierterer Molekülaggregationen befähigt. Das hängt mit dem größeren Atomvolumen dieses Elements zusammen. Die Anwesenheit von zwei ungepaarten Elektronen und das große Atomvolumen bedingen die Bildung von Einfachbindungen zwischen den benachbarten Atomen. Deshalb kann jedes Schwefelatom mit zwei anderen Schwefelatomen verbunden sein. Das wiederum führt zu einer komplizierten Zusammensetzung der Moleküle im Vergleich zu Sauerstoff. Die Anzahl der Atome im Molekül wird größer und beträgt 4, 6 beziehungsweise 8. Deshalb ist Schwefel bei gewöhnlichen Bedingungen ein fester und kein gasförmiger Stoff. Den Sauerstoffmolekülen analoge Moleküle S_2 existieren nur bei hohen Temperaturen. Das Kristallgitter des rhombischen Schwefels ist ein Molekülgitter, die Bindung der Atome im Molekül ist unipolar kovalent. Aus diesem Grunde löst sich Schwefel nicht in solchen Lösungsmitteln wie Wasser (polares Lösungsmittel), aber wie andere Stoffe mit unipolarer Atombindung gut in unpolaren Lösungsmitteln (in Kohlendisulfid, Terpentinöl, Benzol).

Gegenüber Metallen und Wasserstoff hat Schwefel wie Sauerstoff Eigenschaften eines Oxydationsmittels. Die oxydierenden Eigenschaften des Schwefels sind im Vergleich zu Sauerstoff etwas schwächer ausgeprägt, weil seine Atome Elektronen des Reduktionsmittels weniger stark anziehen und auch deshalb, weil zur Aufspaltung der Bindungen des elementaren Stoffes mehr Energie aufzuwenden ist. Die Atomisierungsenergie des Schwefels, d. h. die zur Umwandlung eines Mols des elementaren Stoffes (in diesem Fall des rhombischen Schwefels) in gasförmigen Schwefel aufzuwendende Energie beträgt $272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während dieser Wert für Sauerstoff mit $246 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner ist.

Die reduzierenden Eigenschaften kommen unter anderem bei der Reaktion des Schwefels mit Sauerstoff und auch mit Fluor und Chlor zum Ausdruck. Wenn Sauerstoff als elementarer Stoff in chemischen Reaktionen normalerweise nur als Oxydationsmittel auftritt, so hat Schwefel diese Eigenschaft starken Reduktionsmitteln gegenüber. Die Eigenschaften des Schwefels erörtert man am besten in nachstehender Reihenfolge.

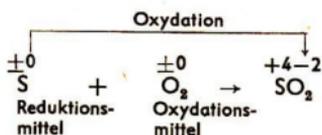
1. Reaktion des Schwefels mit elementaren Stoffen:

a) Reaktion mit Metallen und Wasserstoff:



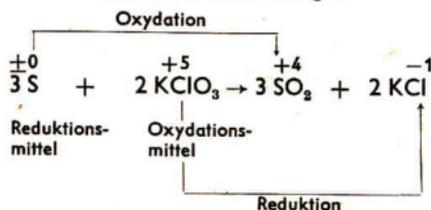
In Reaktionen mit Metallen und Wasserstoff hat Schwefel die Funktion des Oxydationsmittels.

b) Reaktion mit Sauerstoff:



Gegenüber Sauerstoff und anderen Nichtmetallen hat Schwefel die Funktion des Reduktionsmittels.

2. Reaktion des Schwefels mit Verbindungen:



In der gegebenen Reaktion ist Schwefel Reduktionsmittel und wird in dieser Funktion zu Schwefeldioxid oxydiert.

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs

Die Behandlung der Eigenschaften dieser Verbindung im Chemieunterricht gestaltet man am besten als Vergleich mit den Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs (Wasser) und des Chlors (Chlorwasserstoff). Man beginnt natürlich mit der Charakteristik der Molekülstruktur. Die Schüler verfügen bereits über hinreichende Kenntnisse, um die Bindung in den Schwefelwasserstoffmolekülen als polare Atombindung zu kennzeichnen. In welcher der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle ist die Bindung weniger fest und weniger polar?

Auf diese Frage antworten die Schüler im allgemeinen und erläutern dabei folgendes Schema:



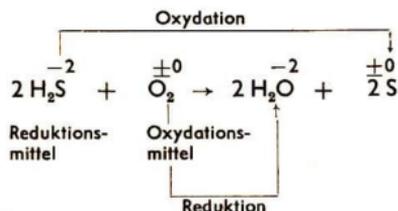
Die Pfeile geben die Richtung für die Abnahme von Festigkeit und Polarität der Bindung an.

Aus diesen Zusammenhängen lassen sich einige Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs ablesen. Offensichtlich vermag Schwefelwasserstoff sowohl mit freiem Chlor als auch mit Sauerstoff zu reagieren, weil dabei weniger feste chemische Bindungen zerstört und stabilere Bindungen gebildet werden.

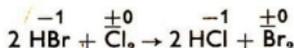
Aus dem Experiment geht hervor, daß solche Reaktionen für Schwefelwasserstoff charakteristisch sind.



Die gebundenen Schwefelatome des Schwefelwasserstoffs werden bis zum freien Zustand oxydiert. Schwefelwasserstoff wirkt als Reduktionsmittel.



Man sollte darauf hinweisen, daß diese Reaktion im gewissen Sinne der Reaktion von Bromwasserstoff mit Chlor analog ist.



Ein elementarer Stoff, aus einem höher im Periodensystem stehenden Element gebildet, oxydiert die Wasserstoffverbindung eines weiter unten im Periodensystem angeordneten Elements. Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs unter Bildung von Wasserdampf bestätigt frühere Aussagen über die größere Stabilität von Wasserdampf im Vergleich zu Schwefelwasserstoff (die Bindungsenergie der Wasserstoff-Schwefel-Bindung in Schwefelwasserstoff beträgt $362 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Allgemein läßt sich sagen, daß die Festigkeit der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle in einer Haupt-

gruppe mit wachsender Ordnungszahl des Nichtmetalls abnimmt. Schwefelwasserstoff ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Wasser und Chlorwasserstoff. Also verstärken sich die reduzierenden Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Elemente der VI. Hauptgruppe mit größer werdender Ordnungszahl des Nichtmetalls.

Man kann Schwefelwasserstoff auf dieselbe Weise darstellen wie die anderen Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle (zum Beispiel wie Chlorwasserstoff). Diese Darstellungsmethoden umfassen sowohl Reaktionen, die unter Änderung der Oxydationszahl verlaufen (Redoxreaktionen) als auch Reaktionen, bei denen sich die Oxydationszahlen nicht ändern. Tabelle 33 enthält eine Veranschaulichung dieser Zusammenhänge.

Darstellung der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle auf dem Wege von Redoxreaktionen	Darstellung der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle durch Reaktionen ohne Änderung der Oxydationszahlen
$\overset{\pm 0}{\text{H}_2} + \overset{\pm 0}{\text{Cl}_2} \rightarrow 2 \overset{+1-1}{\text{HCl}}$	$\overset{-1}{\text{NaCl}} + \overset{-1}{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow \overset{-1}{\text{NaHSO}_4} + \overset{-1}{\text{HCl}}$
$\overset{\pm 0}{\text{H}_2} + \overset{\pm 0}{\text{S}} \rightleftharpoons \overset{+1-2}{\text{H}_2\text{S}}$	$\overset{-2}{\text{FeS}} + 2 \overset{-2}{\text{HCl}} \rightarrow \overset{-2}{\text{FeCl}_2} + \overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$

Tabelle 33 Möglichkeiten der Darstellung von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle

Da die Bindungsenergie zwischen dem Wasserstoffatom und dem Nichtmetallatom im Schwefelwasserstoffmolekül kleiner ist als im Chlorwasserstoffmolekül, ist die Bildung aus elementaren Stoffen beträchtlich schwerer zu realisieren und daher auch umkehrbar.

Die beschriebenen Analogien in den Darstellungsmethoden der Wasserstoffverbindungen gestatten den Schülern, Wege für die Darstellung von Wasserstoffverbindungen anderer Nichtmetalle selbst anzugeben. Die Verallgemeinerung führt zu der Erkenntnis, daß die Darstellung einer beliebigen Verbindung entweder über Redoxreaktionen (Zerstörung der Bindungen zwischen gleichartigen Atomen und Bildung neuer Bindungen zwischen verschiedenartigen Atomen) oder über Reaktionen ohne Änderung der Oxydationszahlen (Zerstörung von Bindungen zwischen verschiedenartigen Atomen und Bildung neuer Bindungen zwischen ebenfalls verschiedenartigen Atomen) erfolgen kann.

Fragt man die Schüler, auf welchem Wege man Tellurwasserstoff H_2Te darstellen kann (Wasserstoff und Tellur reagieren nicht unmittelbar miteinander), antworten sie nach Kenntnis obiger Zusammenhänge etwa wie folgt:

Zur Darstellung von Tellurwasserstoff aus freiem Tellur müssen die Bindungen im elementaren Stoff Tellur zerstört und Bindungen des Tellurs mit solchen Elementen gebildet werden, die Telluratomen Elektronen entziehen. Das läßt sich durch Reduktion von Tellur mit einem Metall, zum Beispiel Magnesium, bewirken.

In den Kristallen des Tellurdioxids (TeO_2)_n fehlen Doppelbindungen bereits, und es wird eine oktaedrische Koordination der Sauerstoffatome um die Telluratome erreicht.

Im Schwefeldioxidmolekül schließen die Sauerstoffatome in bezug auf ihre Anordnung zum Schwefelatom einen Winkel von 120° ein. Dieser Winkel wird durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaares beim Schwefelatom bedingt. Dem Kohlenstoffatom fehlt im Kohlendioxidmolekül ein derartiges einsames Elektronenpaar. Die Moleküle sind deshalb unipolar und von linearer Struktur $\text{O} = \text{C} = \text{O}$.

Das erklärt auch Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Gase. Die Polarität des Schwefeldioxidmoleküls bewirkt die höhere Siedetemperatur des Schwefeldioxids von -10°C . Kohlendioxid siedet bei $-78,5^\circ\text{C}$. Auch die entschieden größere Wasserlöslichkeit des Schwefeldioxids (40 Volumen je Volumen Wasser) gegenüber Kohlendioxid (ein Volumen je Volumen Wasser) ist damit begründet. Beim Lösen von Schwefeldioxid in Wasser finden geringere Veränderungen der Molekülgeometrie statt (infolge des gewinkelten Baus des Schwefeldioxidmoleküls) als beim Lösen von Kohlendioxid in Wasser. Hier geht eine Umwandlung der linearen Struktur in eine Dreiecksstruktur vor sich. Somit bedingt die unterschiedliche Anordnung der Atome zueinander im Molekül unterschiedliche Eigenschaften der Stoffe.

Die Tatsache, daß das Schwefelatom mit den Sauerstoffatomen durch 4 Bindungen verknüpft ist, kennzeichnet Schwefeldioxid als Verbindung des vierwertigen Schwefels, in der er die Oxydationszahl $+4$ einnimmt.

Die Eigenschaften des Schwefeldioxids sollten nach folgenden Schwerpunkten im Unterricht behandelt werden:

1. Eigenschaften des Schwefeldioxids als saures Oxid,
2. Eigenschaften des Schwefeldioxids, die sich aus dem Vorhandensein des unvollständig oxydierten Schwefelatoms ergeben.

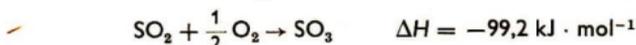
Der erste Schwerpunkt wird sowohl in der fachwissenschaftlichen als auch in der methodischen Literatur eingehend erörtert. In bezug auf den zweiten Schwerpunkt sollte man die Aufmerksamkeit auf das einsame Elektronenpaar beim Schwefelatom im Schwefeldioxidmolekül konzentrieren.

Die Entkoppelung dieses Elektronenpaares führt zur Möglichkeit einer Erhöhung der Anzahl der Bindungen auf 6. Deshalb erhält man bei der Oxydation von Schwefeldioxid Schwefeltrioxid, das Anhydrid der Schwefelsäure, dessen Molekülstruktur sich wie folgt ausdrücken läßt:



Das Schwefelatom ist von zwölf mit Sauerstoffatomen gemeinsamen Elektronen umgeben. Jedes Sauerstoffatom ist von 8 Elektronen umgeben, darunter vier einsamen Elektronen. Daraus folgt, daß die Oktettregel nur für die Verbindungen der Elemente der 2. Periode zutrifft (wie die Dublettregel für die Elemente der 1. Periode).

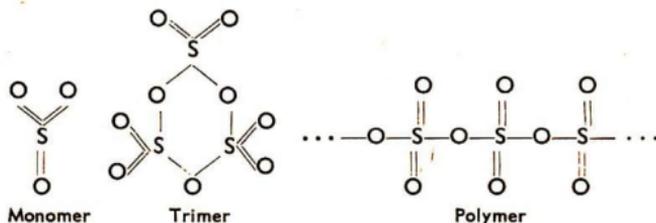
Das Schwefeltrioxidmolekül ist unpolar. Seine Struktur hat die Form eines ebenen Dreiecks mit dem Schwefelatom im Zentrum. Schwefeltrioxid ist eine Verbindung des sechswertigen Schwefels mit der Oxydationszahl +6 (das Schwefelatom ist hier ohne freies Elektronenpaar). Der Übergang vom Schwefeldioxid zum Schwefeltrioxid ist mit der Erhöhung der Anzahl der Bindungen des Schwefelatoms von 4 auf 6 verbunden, was einer Veränderung der Oxydationszahl von +4 nach +6 entspricht. Die Energie von je einer Bindung S = O in Schwefeldioxidmolekülen beträgt $535 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, von je einer Bindung S = O in Schwefeltrioxidmolekülen $472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Trotzdem stellt die Schwefeltrioxidbildung aus Schwefeldioxid eine exotherme Reaktion dar, da die Summe der Bindungsenergien im Schwefeltrioxid größer als im Schwefeldioxid ist. Außerdem führt die Bildung von Schwefeltrioxid zur Erhöhung der Koordinationszahl des Schwefels (von 2 auf 3), zu einer größeren Anzahl benachbarter Atome, zur Dezentralisierung (Dissipation) der Elektronen auf eine größere Anzahl von Atomen.



Die Notwendigkeit der Teilnahme eines Katalysators an diesem Prozeß liegt in der hohen „Aktivierungsbarriere“ begründet, die Energiezufuhr zur „Schwächung“ der Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe nötig macht.

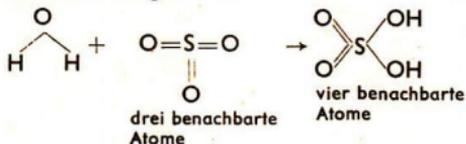
Bei der Kennzeichnung der Eigenschaften des Schwefeltrioxids ist darauf hinzuweisen, daß die Formel SO_3 eigentlich die Zusammensetzung der Moleküle im Dampfzustand wiedergibt. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Schwefeltrioxid jedoch ein fester Stoff, der sich im Ergebnis der Polymerisation gleichartiger Moleküle durch Aggregation bildet. Der feste Zustand wird besser durch die Formel $[\text{SO}_3]_n$ beschrieben. Die Aggregation erklärt sich aus dem ungesättigten Charakter der Koordination des Schwefels in Schwefeltrioxid. Bei Abkühlung von flüssigem Schwefeltrioxid auf $16,8 \text{ }^\circ\text{C}$ erstarrt es zu einer durchsichtigen eisartigen Masse. Diese Modifikation besteht aus zyklischen Trimeren des Oxids $[\text{SO}_3]_3$. Längeres Aufbewahren führt zur Umwandlung in die asbestartige Modifikation, die aus linearen Molekülen unterschiedlicher Länge besteht und der Formel $[\text{SO}_3]_\infty$ entspricht. Im Gegensatz zur eisartigen Modifikation ist die asbestartige Modifikation des Schwefeltrioxids nicht flüchtig. Sie reagiert auch weniger heftig mit Wasser.

Die Strukturen der verschiedenen Modifikationen des Schwefeltrioxids lassen sich wie folgt darstellen:



In den polymeren Formen hat Schwefel die Koordinationszahl 4 (gegenüber dem Wert 3 in der monomeren Form). Die Wertigkeit des Schwefels jedoch beträgt in allen Fällen 6.

Der Übergang von Schwefeltrioxid SO_3 zu Schwefelsäure H_2SO_4 erfolgt ohne Änderung der Oxydationszahl. Die Koordinationszahl dagegen vergrößert sich von 3 auf 4, und es verändern sich auch die Bindungsverhältnisse (die Anzahl der π -Bindungen sinkt). Wenn nach den gegenwärtigen Modellvorstellungen im Schwefeltrioxidmolekül drei σ -Bindungen und drei π -Bindungen (sp^2 -Hybridisierung) vorliegen, so im Schwefelsäuremolekül vier σ -Bindungen und zwei π -Bindungen (sp^3 -Hybridisierung). Es wird die räumlich stabilere tetraedrische Struktur ausgebildet.

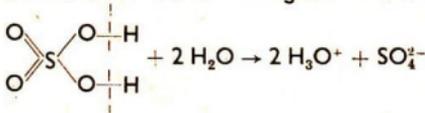


In der Schwefelsäure wird mit der Zahl 4 die maximale Koordination des Schwefels gegenüber Sauerstoff erreicht. Vergleicht man die Formeln der sauerstoffhaltigen Säuren der Elemente der 2. Periode (H_2CO_3 , HNO_3) mit denen der 3. Periode (H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4), stellt man eine Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms von 3 auf 4 fest. Dieser Vergleich ist insofern von besonderer Bedeutung, als er Gesetzmäßigkeiten einer Veränderung der Zusammensetzung der Verbindungen in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente in den Perioden deutlich macht.

Mit Vergrößerung der Periodennummer (und damit auch der Atomdurchmesser) erhöht sich die Koordinationszahl. Selensäure hat die Formel H_2SeO_4 , Tellursäure dagegen die Formel H_6TeO_6 (Koordinationszahl 6).

Im allgemeinen ist die Koordinationszahl der Elemente der 2. Periode gegenüber Sauerstoff gleich 3, für Elemente der 3. und 4. Periode 4 und für Elemente der 5. und 6. Periode 6. Die Koordinationszahl spielt in der Chemie eine große Rolle. Neben der Anzahl der Bindungen (Wertigkeit) bestimmt sie solche wichtigen Eigenschaften, wie Aggregatzustand, Gitterstruktur, Stabilität, Schmelz- und Siedetemperatur, Löslichkeit.

Die chemischen Bindungen im Schwefelsäuremolekül sind kovalent polar. Die Bindung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatom ist am stärksten polar. Sie läßt sich bei Wechselwirkung mit Wasser leicht aufspalten.



In der Schwefelsäure und im Sulfat-Ion liegen sowohl die maximale Wertigkeit als auch die koordinative Sättigung des Schwefels vor (zusammen mit der höchsten Wertigkeit).

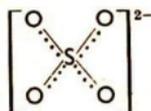
Die Strukturformeln der sauerstoffhaltigen Säuren der Elemente der 3. Periode (wie auch der Elemente der 2. Periode) können nicht auf die Strukturformeln der Salze übertragen werden.

In Salzkristallen treten Kationen der Metalle auf, die durch Ionenbeziehung mit Anionen verbunden sind. Beim Schreiben der betreffenden Formeln reicht es deshalb aus, wenn man sich auf diese Besonderheit beschränkt.

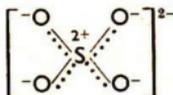
Beispiele: $\text{Na}_2 [\text{SO}_4]$, $\text{Ca} [\text{SO}_4]$

Die Struktur des Anions wird im einzelnen nicht dargestellt.

Die räumliche Konfiguration des Sulfat-Ions ist tetraedrisch. Unter Berücksichtigung der Vorstellungen über die Delokalisierung der π -Bindungen läßt sich folgende Strukturformel angeben:



Zwischen dem Schwefelatom und den Sauerstoffatomen bestehen anderthalbfache Bindungen. Wenn man außerdem die Delokalisierung der Ladungen beachtet, ergibt sich folgende Strukturformel des Sulfat-Ions:



Die Delokalisierung führt zur Veränderung der effektiven Ladung des Schwefelatoms (Schwefel hat hier die Oxydationszahl +6) von +6 auf +2 und zur gleichmäßigen Verteilung der negativen Ladung auf die 4 Sauerstoffatome

3 Behandlung der Nichtmetalle der V. Hauptgruppe

Eigenschaften von Stickstoff und Phosphor

Im Vergleich zum Sauerstoffatom hat das Stickstoffatom ein Außenelektron weniger, aber ein ungepaartes Elektron mehr.



Der Bau des Stickstoffatoms läßt auf die Möglichkeit der Bildung zweiatomiger Moleküle mit Dreifachbindung zwischen den Atomen schließen. Diese Dreifachbindung ist sehr stabil (Bindungsenergie: $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). In freier Form bildet Stickstoff ebenso wie die Elemente Sauerstoff und Fluor einen elementaren Stoff, der aus zweiatomigen Molekülen besteht. Es läßt sich voraussagen, daß das Kristallgitter des festen Stickstoffs ein Molekülgitter ist. Die zwischenmolekularen Kräfte in diesem Gitter sind unbedeutend; Stickstoff hat eine niedrige Schmelztemperatur und auch eine niedrige Siedetemperatur. Auch die geringe Wasserlöslichkeit des Stickstoffs hängt mit der unpolaren Atombindung zusammen.

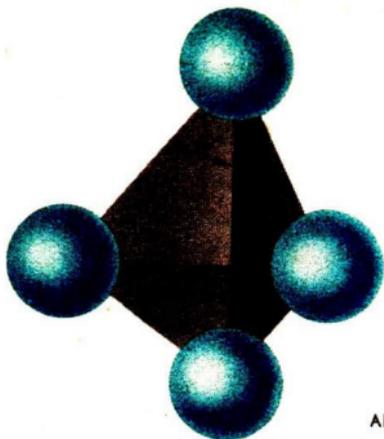
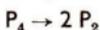


Abb. 48 Struktur des Phosphormoleküls P_4

Beim Übergang von Stickstoff zu Phosphor nimmt mit Vergrößerung des Kernabstands zwischen den Atomen die Festigkeit der π -Bindungen stark ab, während die Festigkeit der σ -Bindungen wächst. Deshalb sind Mehrfachbindungen schon nicht mehr charakteristisch. In den Molekülen des weißen Phosphors ist jedes Atom über die drei ungepaarten Elektronen durch je eine Einfachbindung mit drei benachbarten Atomen verknüpft. Das Kristallgitter des weißen Phosphors besteht aus einzelnen Molekülen der Formel P_4 , deren Struktur an ein Tetraeder mit Phosphoratomen in den Ecken erinnert (Abb. 48). Außerdem können sich auch Kristallgitter mit Schichtstruktur ausbilden (Abb. 49).

Das Auftreten mehrerer Strukturtypen bedingt die Allotropie des Phosphors. Im flüssigen oder gelösten Zustand, aber auch im Dampfzustand sind die Phosphormoleküle vieratomig. Beim Erhitzen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt eine merkliche Dissoziation der Moleküle:



Die Struktur der Moleküle P_2 ist der Struktur der Stickstoffmoleküle analog: $P \equiv P$. Der Kernabstand ist jedoch beim Phosphor entschieden größer ($0,19\text{ nm}$) als bei Stickstoff ($0,11\text{ nm}$). Die Bindungsenergien betragen $489\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $942\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der größere Kernabstand und die beträchtlich kleinere Bindungsenergie sprechen für eine geringere Stabilität des Moleküls P_2 im Vergleich zum Stickstoffmolekül. Für Phos-

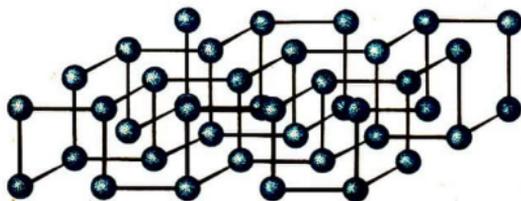


Abb. 49 Kristallstruktur des schwarzen Phosphors

phor sind gerade deshalb im gasförmigen Zustand π -Bindungen nicht typisch.

Bei einer Temperatur von 2000 °C beginnt der Zerfall der Moleküle P_2 in Atome

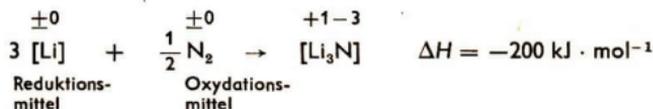


während für Stickstoff selbst bei 3000 °C noch keine nennenswerte Dissoziation erreicht wird. Die Eigenschaften des Stickstoffs sind ein Beispiel für den Einfluß der Festigkeit der chemischen Bindung in elementaren Stoffen auf die chemische Reaktivität. Aus dem Atombau des Elements geht hervor, daß dem Stickstoffatom zur Ausbildung einer stabilen Konfiguration 3 Elektronen fehlen. Und tatsächlich haben Stickstoffatome entsprechende Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich atomarer Stickstoff zum Beispiel unmittelbar mit Quecksilber zu Quecksilbernitrid Hg_3N , reagiert Stickstoff mit Schwefel, Phosphor und Arsen. Die außerordentliche Passivität des molekularen Stickstoffs ist eine Folge der großen Affinität der Stickstoffatome untereinander, Ausdruck starker intramolekularer Wechselwirkungen in den Stickstoffmolekülen.

Wenn es für Fluoratome energetisch ungünstig ist, sich primär miteinander zu verbinden, so ist diese Wechselwirkung für Stickstoffatome gerade äußerst günstig, günstiger als die Existenz in Molekülen von Stickstoffverbindungen. Das Beispiel macht deutlich, wie die Bindung zwischen Atomen in Molekülen eines elementaren Stoffes zur Herabsetzung der Reaktivität im Vergleich zur Reaktivität des Elements (in Form von Einzelatomen) führt. Die chemischen Eigenschaften des elementaren Stoffes Stickstoff sollte man insbesondere unter diesem Gesichtspunkt betrachten und dabei hervorheben, daß seine Trägheit durch die Festigkeit der chemischen Bindung in seinen Molekülen bedingt wird, zu deren Aufspaltung eine hohe Energie erforderlich ist.

Die drei ungepaarten Elektronen des Stickstoffatoms lassen die Ausbildung von 3 Atombindungen mit anderen Atomen erwarten. Bei Wechselwirkungen mit Metallen und Wasserstoff hat Stickstoff wie andere Nichtmetalle Eigenschaften eines Oxydationsmittels. Im Vergleich zu Fluor und Sauerstoff sind die oxydierenden Eigenschaften des Stickstoffs abgeschwächt, was aus der Stellung dieses Elements im Periodensystem hervorgeht. Die Abnahme der oxydierenden Eigenschaften auf andere Stoffe hängt auch mit der größeren Festigkeit der Bindung im Stickstoffmolekül zusammen.

Bei Zimmertemperatur reagiert molekularer Stickstoff nur mit einem der Alkalimetalle, mit Lithium. Beim Erhitzen auf 250 °C läuft diese Reaktion sogar sehr schnell ab.



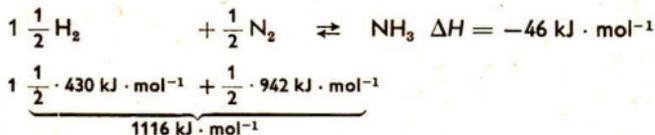
Die Reaktivität des Stickstoffs gegenüber Lithium ist im Vergleich zu Sauerstoff und Fluor wesentlich kleiner. Die Bildungsenthalpie des Lithiumnitrids Li_3N beträgt $3 \cdot 66,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während die Bildungsenthalpien für Li -

thiumoxid Li_2O und Lithiumfluorid LiF $2 \cdot 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen.

Bei hohen Temperaturen verbindet sich Stickstoff auch mit anderen Metallen, zum Beispiel mit Kalzium und Magnesium, und bildet dabei feste kristalline Stoffe, Metallnitride.

Früher zählte man die Nitride der typischen Metalle zu den Verbindungen mit Ionenbeziehung. Gegenwärtig liegen viele Anhaltspunkte dafür vor, daß die chemische Bindung in Nitriden keinen Ionencharakter trägt. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellen diese Nitride Verbindungen gemischter Bindungsart dar (Metallbindung und polare Atombindung). Dafür spricht unter anderem auch, daß viele Nitride metallischen Glanz sowie einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand haben.

Das Auftreten einer stabilen Bindung zwischen den Atomen im Stickstoffmolekül erklärt auch die wesentlich niedrigere Bildungsenthalpie von Ammoniak im Vergleich zu den Bildungsenthalpien von Fluorwasserstoff und Wasser.



Die Bindungsenergien für die 3 Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen im Ammoniakmolekül betragen für 1 mol Ammoniak 1116 kJ , was für die Energie je einer Stickstoff-Wasserstoff-Bindung den Mittelwert von $387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt. Bei der Ammoniakentstehung tritt eine hohe Aktivierungsbarriere auf (eine große Bindungsenergie der Ausgangsstoffe), so daß der Einsatz von Katalysatoren notwendig ist.

Außer oxydierenden Eigenschaften sind beim Stickstoff gegenüber stärkeren Oxydationsmitteln als Stickstoff selbst auch reduzierende Eigenschaften zu erwarten. Besonderes Interesse kommt in dieser Beziehung der Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff zu. Bei der Bildung von Stickstoffmonoxid ist ein hoher Energiebetrag zur Aufspaltung der Bindungen in den Ausgangsmolekülen aufzuwenden. Man erhält einen Stoff mit einer weniger festen Bindung. Der Energieaufwand kann folglich nicht durch den Energiegewinn bei der Ausbildung der neuen Bindung kompensiert werden. Die Bindungsenergie der Stickstoffmonoxidmoleküle ist mit $627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wesentlich kleiner als die der Stickstoffmoleküle. Deshalb geht die Bildung von Stickstoffmonoxid nur bei sehr hohen Temperaturen vorstatten.



Die erläuterten Beispiele lassen den Schluß zu, daß Stickstoff im Vergleich zu Fluor und Sauerstoff relativ schwache oxydierende Eigenschaften besitzt. Das wird erstens durch die weniger ausgeprägten nichtmetallischen Eigenschaften des Elements Stickstoff und zweitens durch die große Trägheit der Bindung der Atome im Stickstoffmolekül hervorgerufen.

Bei der Behandlung des Phosphors ist zunächst kurz auf einen Vergleich des Atombaus mit Stickstoff einzugehen. Die Schüler sollten nicht nur auf die

Übereinstimmungen in der Anzahl der Außenelektronen in den Atomen der beiden Elemente, sondern auch auf die Unterschiede aufmerksam gemacht werden. Die Elektronen verteilen sich im Phosphoratom auf 3 Elektronenschalen, im Stickstoffatom nur auf 2. Die 3. Schale hat eine größere Aufnahmefähigkeit als die 2. Schale. Die Erhöhung der Anzahl der Elektronenschalen führt zu einem starken Anwachsen des Atomdurchmessers (der Radius des Phosphoratoms beträgt $10,111 \text{ nm}$, der des Stickstoffatoms $0,047 \text{ nm}$). Der größere Kernabstand liegt in den Phosphormolekülen vor. Deshalb fehlen beim Phosphor Mehrfachbindungen. Die drei ungepaarten Elektronen des Phosphoratoms bewirken die Ausbildung von 3 Bindungen. Da diese Bindungen Einfach- und nicht wie bei Stickstoff Dreifachbindungen darstellen, ist im Phosphormolekül jedes Atom mit drei anderen Atomen verbunden. Das Element Phosphor unterscheidet sich vom Stickstoff wie Schwefel von Sauerstoff. Stickstoff bildet einen elementaren Stoff aus zweiatomigen Molekülen. Der elementare Stoff Phosphor dagegen besteht aus polyatomigen Molekülen. Darin äußert sich die Verwandtschaft von Phosphor und Schwefel als Nachbar-elemente in einer Periode. Die Bildung dieser elementaren Stoffe erfolgt in Übereinstimmung mit der $8 - N$ -Regel. Wenn die Anzahl der benachbarten Atome in den elementaren Stoffen des Elements Schwefel gleich 2 ist ($8 - 6$), so beträgt diese Anzahl im Falle des Phosphors 3 ($8 - 5$).

Spricht man über die Reaktivität des Phosphors, sollte darauf verwiesen werden, daß sich die Aufspaltung der Einfachbindung im Phosphormolekül wesentlich leichter realisieren läßt als die Aufspaltung der Dreifachbindung im Stickstoffmolekül. Die nötige Energie zur Bildung von 1 mol atomarem Stickstoff beträgt 471 kJ . Sie macht die Hälfte des Wertes der Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls aus ($942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $2 = 471 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die nötige Energie zur Bildung von 1 mol atomarem Phosphor im Gaszustand beträgt annähernd 314 kJ . Die viel leichtere Aufspaltbarkeit der Bindungen im Phosphormolekül P_4 gründet sich nicht nur auf die geringere Energie dieser Bindung im Vergleich zur Bindung im Stickstoffmolekül, sondern auch darauf, daß der Valenzwinkel im Molekül P_4 mit 60° anormal klein ist. Darin liegt der Grund für die große Reaktivität des gelben Phosphors und auch seine Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen in andere, stabilere allotrope Modifikationen überzugehen.

Die Kristalle des schwarzen Phosphors zum Beispiel besitzen ein schichtenförmiges Atomgitter, das äußerlich dem Graphitgitter ähnlich ist. Der Valenzwinkel zwischen den Phosphor-Atomen beträgt in diesem Gitter 100° bis 110° . So vollzieht sich beim Übergang von weißem Phosphor in eine andere Modifikation mit der Stabilitäts-erhöhung die Ausbildung eines Valenzwinkels, der für Bindungen aus p -Elektronen typisch ist (90° bis 110°).

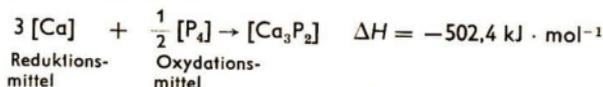
Die Umwandlung weniger stabiler allotroper Modifikationen in stabilere Modifikationen führt zur Verringerung der Reaktivität. So beträgt die Bildungsenthalpie für die Entstehung von Phosphorsäureanhydrid aus weißem Phosphor und molekularem Sauerstoff $1507 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ — aus rotem Phosphor und molekularem Sauerstoff dagegen $1474 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß der chemischen Bindung auf die Eigenschaften der elementaren Stoffe.

Die wesentlich größere Reaktivität des weißen Phosphors im Vergleich zum roten Phosphor kommt auch in einer Reihe äußerer Kennzeichen zur Geltung. So reagiert der weiße Phosphor schon bei niedrigen Temperaturen an der Luft langsam bis zur Selbstentzündung bei etwa 50 °C, während roter Phosphor an der Luft fast nicht oxydiert und erst bei einer Temperatur von mehr als 250 °C entflammt.

Das unterschiedliche Kristallgitter der einzelnen allotropen Modifikationen des Phosphors, das durch die unterschiedliche räumliche Struktur und eine damit verbundene Veränderung der chemischen Bindung bedingt wird, ruft auch die Unterschiede in den physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften hervor. Weißer Phosphor ist in Wasser unlöslich und löst sich gut in Schwefelkohlenstoff (unpolares Lösungsmittel). Die höhermolekularen allotropen Modifikationen (roter und schwarzer Phosphor) sind in diesem Lösungsmittel unlöslich. Für weißen Phosphor ist außerdem eine niedrige Schmelztemperatur (+44 °C) und eine niedrige Siedetemperatur (+275 °C) kennzeichnend, während die anderen Phosphormodifikationen sublimieren. Roter Phosphor sublimiert bei 423 °C. Die relativ hohe Temperatur weist auf die festeren chemischen Bindungen in den polymeren Aggregationen dieses elementaren Stoffes hin.

Bei der Behandlung der chemischen Eigenschaften des Phosphors sollte in derselben Reihenfolge wie bei der Behandlung des Stickstoffs vorgegangen werden. Im Zusammenhang mit der geringeren Bindungsenergie zwischen den Atomen des Phosphors im Vergleich zu den Atomen des Stickstoffs muß in einer Reihe von Fällen eine größere Reaktivität des Phosphors erwartet werden. Phosphor verbindet sich leicht mit Sauerstoff, Halogenen, Schwefel und vielen Metallen.

Bei Reaktionen mit Metallen tritt Phosphor wie Stickstoff in der Funktion des Oxydationsmittels auf.



In Tabelle 34 werden die angenäherten Werte der Bildungsenthalpien einiger Nitride und Phosphide aufgeführt.

Nitride		Phosphide	
Verbindung	Bildungsenthalpie in kJ · mol ⁻¹	Verbindung	Bildungsenthalpie in kJ · mol ⁻¹
AlN	-320	AlP	-424
Ba ₃ N ₂	-364	Ba ₃ P ₂	-496
Ca ₃ N ₂	-440	Ca ₃ P ₂	-502
Cu ₃ N	+75	Cu ₃ P	-150
Mg ₃ N ₂	-462	Mg ₃ P ₂	-536
Zn ₃ N ₂	-22	Zn ₃ P ₂	-410

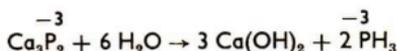
Tabelle 34 Bildungsenthalpien von Nitriden und Phosphiden einiger Metalle

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Reaktivität des Phosphors gegenüber vielen Metallen die Reaktivität des Stickstoffs wesentlich übertrifft. Vergleicht man diese Angaben für Stickstoff und Phosphor mit entsprechenden Angaben für Sauerstoff und Schwefel, kommt man zu folgendem Schluß: Sauerstoff ist der Mehrzahl der Metalle gegenüber reaktionsfähiger als Schwefel. Stickstoff jedoch verhält sich der Mehrzahl der Metalle gegenüber weniger reaktionsfähig als Phosphor.

Eine direkte Reaktion des Phosphors mit Wasserstoff ist kaum ausgeprägt. Die Reaktion von Wasserstoff mit weißem Phosphor ist sehr schwach exotherm und verläuft mit merklicher Geschwindigkeit erst bei Temperaturen oberhalb 300 °C. Die Phosphinausbeute macht Bruchteile eines Prozentes aus.



Diese unbedeutende Reaktivität des Phosphors gegenüber Wasserstoff im Vergleich zu Stickstoff folgt aus der geringen Festigkeit der Bindung zwischen Phosphoratomen und Wasserstoffatomen. Die mittleren Bindungsenergien betragen für je eine Stickstoff-Wasserstoff-Bindung in Ammoniakmolekülen $387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für je eine Phosphor-Wasserstoff-Bindung in Phosphinmolekülen $321,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wegen der herabgesetzten Reaktivität des Phosphors gegenüber Wasserstoff gewinnt man Phosphorwasserstoff auf Umwegen über Metallphosphide, auf die man Wasser oder verdünnte Säuren einwirken läßt.



Dieser Weg entspricht einem bereits erläuterten Darstellungsverfahren für Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle. Die Reaktion verläuft ohne Änderung der Oxydationszahl.

Charakteristisch für Phosphor sind Wechselwirkungen, in denen er die Rolle des Reduktionsmittels spielt und selbst oxydiert wird. Das gilt für die Verbrennung des Phosphors zum Anhydrid der Phosphorsäure. Es sei daran erinnert, daß die Moleküle dieses Anhydrids selbst im Gaszustand die Zusammensetzung P_4O_{10} besitzen (Abb. 50). Moleküle mit der Formel P_4O_{10} sind auch für eine feste kristalline Modifikation des Phosphorsäureanhydrids charakteristisch. In diesem Fall werden die einzelnen Moleküle P_4O_{10} durch schwache intermolekulare Kräfte zusammengehalten. Außer dieser leicht sublimierenden Modifikation sind noch zwei weitere, energetisch stabilere Modifikationen bekannt, die aus der ersten durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen dargestellt werden. Die Entstehung dieser stabileren Modifikationen aus der weniger stabilen Modifikation kann als Polymerisation von Molekülen P_4O_{10} zu komplizierteren Aggregationen $[\text{P}_4\text{O}_{10}]_n$ aus unendlichen Tetraederschichten mit drei von vier gemeinsamen Sauerstoffatomen angesehen werden.

Die Formel für das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 entspricht nicht der realen Struktur dieses Stoffes und bringt nur die Zusammensetzung zum Ausdruck. Verwendet man diese Formel beim Schreiben von Reaktionsgleichungen (also nicht bei der Erklärung der Struktur des Phosphorsäureanhydrids), muß man auf ihre Bedingtheit hinweisen.

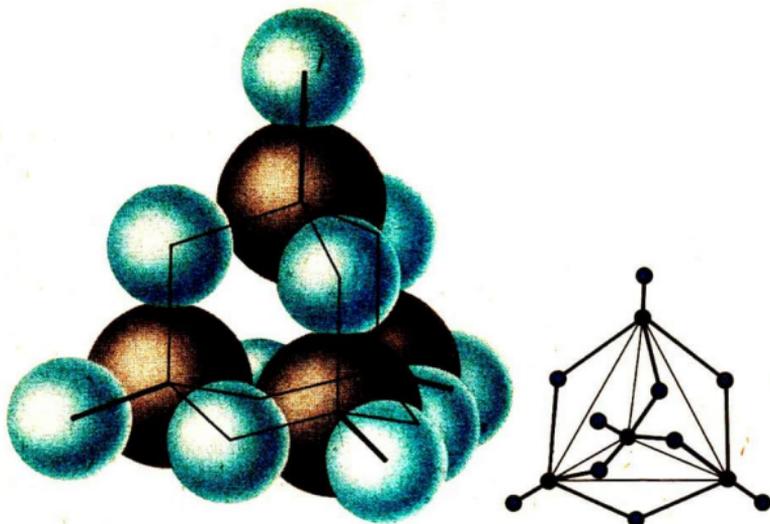


Abb. 50 Struktur des Moleküls P_4O_{10}

Das gewöhnliche Phosphorsäureanhydrid stellt ein Gemisch der verschiedenen Modifikationen dar. Die Entstehung der Molekülstruktur P_4O_{10} wie auch der höhermolekularen Strukturen aus PO_4 -Tetraedern gewährleistet das Erreichen der maximalen Koordinationszahl des Phosphors gegenüber Sauerstoff (4) sowie des normalen Valenzwinkels zwischen den Atombindungen $P-O-P$. Hätten die Moleküle des Phosphorsäureanhydrids die Zusammensetzung P_2O_5 , wären sie koordinativ ungesättigt, weil die Anzahl der benachbarten Atome jedes Phosphoratoms nur 3 betragen würde und nicht 4 wie im Molekül P_4O_{10} und den polymeren Modifikationen. Demnach stellt die Wechselwirkung des Phosphors mit Sauerstoff, die zur Entstehung von Phosphorsäureanhydrid führt, das Ergebnis einer Konkurrenz der chemischen Bindungen in den elementaren Stoffen und der Verbindung dar, die zugunsten der Verbindung entschieden wird. Das läßt sich in vereinfachter Form wie folgt wiedergeben:

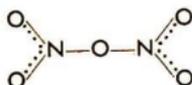


Die Bildungsenthalpie von Distickstoffpentoxid N_2O_5 im gasförmigen Zustand beträgt $+15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und kennzeichnet den endothermen Charakter dieser Verbindung. Bei ihrer Kristallisation werden $66,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei. Die Bildungsenthalpie für Distickstoffpentoxid N_2O_5 in festem Zustand beträgt $-51,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Vergleicht man diesen Wert mit der Bildungsenthalpie von Phosphorsäureanhydrid $-1548 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (auf die Formel P_2O_5 bezogen), so ergibt sich ein Verhältnis der Bildungsenthalpien für äquivalente Mengen Phosphorpentoxid P_2O_5 und Distickstoffpentoxid N_2O_5

von 30:1. Daraus folgt, daß die Reaktivität des Phosphors im Vergleich zum Stickstoff gegenüber Sauerstoff beträchtlich größer ist. Wie in anderen Beispielen sollen die Bildungsenthalpien dieser Oxide mit den Werten verglichen werden, die für die Entstehung der Verbindungen aus Einzelatomen gelten. Diese betragen für Phosphorpentoxid P_2O_5 $-3882 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Distickstoffpentoxid N_2O_5 $-2224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In diesem Fall kommt ein Verhältnis der Bildungsenthalpien von 1,5:1 zustande.

Der unbedeutende exotherme Charakter des festen Distickstoffpentoxids liegt somit nicht in einer unzureichenden Fähigkeit der Stickstoffatome zur Reaktion mit Sauerstoffatomen begründet, sondern in der großen Stabilität der chemischen Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe Stickstoff und Sauerstoff.

Ungeachtet der gleichen Zusammensetzung (N_2O_5 , P_2O_5) bestehen zwischen den beiden Oxiden grundlegende Unterschiede. Im Salpetersäureanhydrid ist Stickstoff vierwertig, die Anzahl der Bindungen des Stickstoffatoms zu benachbarten Atomen beträgt 4. Das Molekül von Salpetersäureanhydrid hat folgende Struktur:



Phosphor ist im Phosphorsäureanhydrid fünfwertig, die Anzahl der chemischen Bindungen jedes Phosphoratoms zu benachbarten Atomen beträgt 5. Stickstoff hat im Distickstoffpentoxid die Koordinationszahl 3, Phosphor im Phosphorpentoxid die Koordinationszahl 4. Gasförmiges Salpetersäureanhydrid besteht aus monomeren Molekülen N_2O_5 , gasförmiges Phosphorsäureanhydrid aus dimeren Molekülen P_4O_{10} .

Diese Unterschiede fallen aber nicht etwa aus dem Rahmen. Im Gegenteil, sie spiegeln die Gesetzmäßigkeiten der dialektischen Veränderung der Eigenschaften der Elemente im Periodensystem wider.

Stickstoff vermag als Element der 2. Periode nicht mehr als vier chemische Bindungen je Atom zu bilden, da sich in der Außenschale des Atoms nur 4 Orbitale befinden. Die maximale Koordinationszahl des Stickstoffs beträgt Sauerstoff gegenüber 3.

In der Außenschale des Phosphoratoms können sich die Elektronen auf eine größere Anzahl von Orbitalen verteilen. Folglich kann es auch eine größere Anzahl chemischer Bindungen bilden. Die maximale Koordinationszahl des Phosphors gegenüber Sauerstoff beträgt 4.

Stickstoff und Phosphor erreichen somit in bezug auf die Koordinationszahl im Molekül sowohl des Salpetersäureanhydrids als auch des Phosphorsäureanhydrids den Höchstwert. Sie nehmen in diesen Verbindungen auch ihre höchste Oxydationszahl ein, nämlich +5. Schließlich sei auch in diesem Fall auf die Beeinflussung der Eigenschaften durch die Struktur verwiesen. So schmilzt Salpetersäureanhydrid bei $+31 \text{ }^\circ\text{C}$, während die glasartige Modifikation des Phosphorsäureanhydrids erst bei $525 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt.

Im Unterschied zur thermischen Stabilität des Phosphorsäureanhydrids stellt Salpetersäureanhydrid eine äußerst instabile Verbindung dar, die sich bei

geringer Erwärmung unter Explosion zersetzt. Der leichte Zerfall wird dadurch bedingt, daß der Umwandlungsprozeß des gasförmigen Distickstoffpentoxids exotherm



und mit einer Erhöhung der Anzahl gasförmiger Moleküle verbunden ist (aus 1 mol Distickstoffpentoxid entsteht 1 mol Stickstoff und $2\frac{1}{2}$ mol Sauerstoff, d. h., die Anzahl der Gasmoleküle wächst um das 2,5fache).

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors

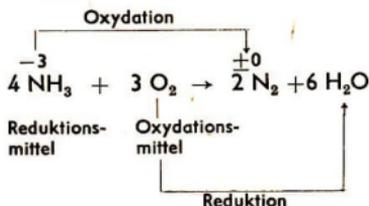
Die Behandlung der Eigenschaften des Ammoniaks sollte in Gegenüberstellung mit Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen des Fluors und Sauerstoffs beginnen. Die Eigenschaften von Phosphin werden später mit den Eigenschaften von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff verglichen. In der Reihe der Verbindungen Ammoniak – Wasser – Fluorwasserstoff beobachtet man eine Vergrößerung der Festigkeit der Wasserstoff-Nichtmetall-Bindung ($387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $469,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $565,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), eine Vergrößerung der Polarität der Bindung und eine Abschwächung der reduzierenden Eigenschaften der Verbindungen.

Die geringe Stabilität der Bindungen im Ammoniakmolekül läßt vermuten, daß diese Bindungen leichter aufspaltbar sind als die Bindungen zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen in Wasser sowie zwischen den Wasserstoff- und Fluoratomen in Fluorwasserstoff. Deshalb läßt sich auch die Oxydation des Ammoniaks zu freiem Stickstoff wesentlich leichter verwirklichen als die Oxydation des Wassers zu freiem Sauerstoff. Die Tatsache, daß Ammoniak zu Oxydationsreaktionen befähigt ist (und demnach als Reduktionsmittel auftritt), geht auch aus der niedrigen Oxydationszahl des Stickstoffs in dieser Verbindung hervor (-3). Stickstoff befindet sich hier in seiner niedrigsten Oxydationszahl, d. h. im reduzierten Zustand.

In den Fluorwasserstoffmolekülen treten die Fluoratome ebenfalls im reduzierten Zustand auf und zwar mit der Oxydationszahl -1 . Ungeachtet der Fähigkeit zur Oxydation werden die Fluoratome in Fluorwasserstoff jedoch nicht oxydiert. Unter den elementaren Stoffen wie unter den Verbindungen gibt es kein Oxydationsmittel, das zur Realisierung dieses Vorgangs in der Lage wäre. Im Falle Ammoniak ist diese Möglichkeit gegeben, wenn reaktionsfähigere Nichtmetalle als Stickstoff mit Wasserstoff festere Bindungen eingehen. Zu diesen Elementen gehört zum Beispiel Sauerstoff.

Methodisch wird das Problem auf folgendem Wege gelöst: Auf die Frage des Lehrers, in welchem Zustand sich Stickstoff im Ammoniak befindet, sollen die Schüler auf den reduzierten Zustand des Stickstoffs und die Oxydationszahl -3 verweisen. Auf die Frage nach etwaigen chemischen Reaktionen des Ammoniaks sollen die Schüler annehmen, daß sich der Stickstoff des Ammoniaks zu freiem Stickstoff oxydieren läßt und demnach die Eigenschaften eines Reduktionsmittels hat. Es kann auch geäußert werden, daß die Oxy-

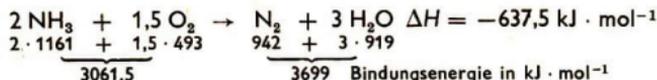
dition des Ammoniaks zu Stickstoff ein Oxydationsmittel erfordert, das mit Wasserstoff eine feste chemische Bindung eingeht. Der Lehrer schlägt dann vor, die Reaktionsgleichung für die Oxydation des Ammoniaks aufzustellen.



Anschließend wird ein Experiment durchgeführt und gezeigt, daß eine Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff nicht vonstatten geht. Auf der Grundlage bereits behandelter Fakten gelangen die Schüler zu dem Schluß, daß das hemmende Moment die große Bindungsenergie in den Sauerstoffmolekülen sein muß. Für den Start der Reaktion ist eine Art „Anstoß“ zur Überwindung der Aktivierungsbarriere nötig (Entzündung des Gemisches).

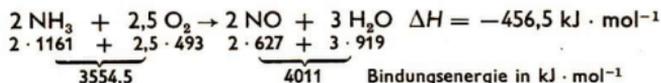
Die Aussage über die Möglichkeit des Reaktionsablaufs auf der Grundlage der größeren Festigkeit der Bindung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen in Wassermolekülen im Vergleich zur Festigkeit der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Ammoniakmolekül wird hier angewendet.

Besser noch ist ein Vergleich der Gesamtbindungsenergien der Ausgangs- und Endstoffe.



Der Wert $1161 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}$ gibt die Gesamtenergie aller Bindungen in Ammoniakmolekülen (molare Bindungsenergie) und der Wert $919 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}$ die Gesamtenergie aller Bindungen in Wassermolekülen an. Man entnimmt daraus, daß der Vorgang tatsächlich in Richtung der Stickstoff- und Wasserdampfbildung ablaufen wird, da sich die Gesamtenergie der chemischen Bindungen vergrößert. Die Differenz der Gesamtbindungsenergien der Ausgangs- und Endstoffe beträgt $-637,5 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}$ und stellt die Reaktionsenthalpie der gegebenen Reaktion dar.

Auf analogem Wege läßt sich die Reaktionsenthalpie für die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoffmonoxid berechnen.



Die Differenz der Gesamtwerte der Bindungsenergien der Ausgangs- und Endstoffe und damit die Reaktionsenthalpie der Reaktion beträgt hier $-456,5 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}$.

Die Berechnungen belegen, daß die geringere Reaktionsenthalpie für die Reaktion der Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoffmonoxid im Vergleich

zur Reaktionsenthalpie der Oxydation des Ammoniaks zu freiem Stickstoff durch die Teilnahme von 1 mol überschüssigen Sauerstoffs (2,5 mol gegenüber 1,5 mol) bewirkt wird. Das erfordert $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zusätzliche Energie, während der Energiegewinn durch Entstehung der Bindungen in 2 mol Stickstoffmonoxid die Bindungsenergie in 1 mol Stickstoff nur um 312 kJ übertrifft ($2 \cdot 627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der zusätzliche Energieaufwand von $181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) führt dazu, daß sich die Reaktionsenthalpie der Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid als geringer erweist.

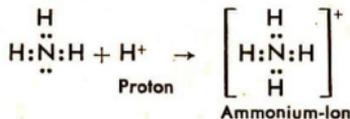
Daraus ergibt sich eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere (Erhöhung der Aktivierungsenergie). Durch Einsatz von Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt. Bei Abwesenheit von Katalysatoren muß Ammoniak zu freiem Stickstoff oxidiert werden. Nur unter Anwendung von Katalysatoren und bei Einhaltung einer bestimmten Temperatur kann man als Hauptprodukt Stickstoffmonoxid erhalten. Diese Reaktion hat große Bedeutung für die industrielle Gewinnung von Salpetersäure.

Außer den Reaktionen, die mit Veränderung der Oxydationszahl vor sich gehen, sind für Ammoniak auch Reaktionen typisch, bei denen sich die Oxydationszahl nicht ändert.

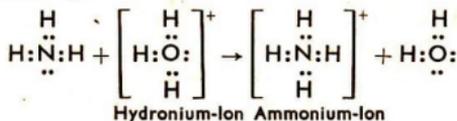
Die Bildung des Ammonium-Ions durch Vereinigung von Ammoniak mit Wasserstoff-Ionen ist ein Beispiel dafür, den Schülern die Entstehung einer Verbindung mit koordinativer Bindung in Erinnerung zu rufen. Den Schülern wird die Aufgabe gestellt, die Formel für Ammoniak aufzustellen und besonders auf das einsame Elektronenpaar beim Stickstoffatom zu achten.



Andererseits stellt das Wasserstoff-Ion ein „nacktes“ Proton dar, d. h. einen Wasserstoffkern, für den die Zweielektronenkonfiguration den stabilen Zustand bedeutet. Deshalb kann sich ein solches Teilchen an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms anlagern, wodurch ein neues Teilchen mit einer Ladung entsteht, die vorher dem Proton gehörte.



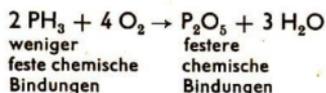
Besser wäre die Erklärung des Vorgangs unter Verwendung der folgenden Reaktionsgleichung:



Das Ammoniakmolekül als Protonenakzeptor entreißt dem Wassermolekül das Proton. Man kann auch sagen, daß das Ammoniakmolekül eine größere

dem Fluorwasserstoff Protonen, da beim Fluoratom eine geringere Oberflächendichte der negativen Ladung vorliegt als beim Sauerstoffatom in Wasser. Noch leichter vermag Wasser Chlorwasserstoff Protonen zu entziehen, da die Oberflächendichte der negativen Ladung beim Chloratom geringer als beim Fluoratom ist. Das Ammoniakmolekül entzieht das Proton dem Hydronium-Ion H_3O^+ infolge der großen Dichte der negativen Ladung des Stickstoffatoms im Ammoniakmolekül und bildet ein Ammonium-Ion.

Die basischen und sauren Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle stehen somit in enger Beziehung zur Festigkeit der chemischen Bindung und ihrer Polarität. Die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen von der Festigkeit der chemischen Bindung wird auch bei einem Vergleich der Eigenschaften des Ammoniaks mit den Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs deutlich sichtbar. Die Festigkeit der Phosphor-Wasserstoff-Bindung in Phosphinmolekülen beträgt $322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, d. h. die Bindung ist um $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ schwächer als je eine Stickstoff-Wasserstoff-Bindung in Ammoniakmolekülen. Deshalb muß Phosphorwasserstoff viel leichter oxydierbar sein als Ammoniak. Das läßt sich experimentell bestätigen. Phosphin (PH_3) geht an der Luft unter Selbstentzündung in Phosphorsäureanhydrid über.



Diese Tendenz der Phosphoratome zur Bildung von stabileren Bindungen mit Sauerstoffatomen im Vergleich zu den Bindungen mit Wasserstoffatomen kann durch folgendes Experiment bestätigt werden: In einem trockenen Reagenzglas erhitzt man eine kleine Menge roten Phosphors mit einem Stückchen metallischem Natrium bis zum Eintritt einer leichten Verpuffung. Man läßt das Reagenzglas in einem Becherglas mit Wasser zerspringen. Die Glassplitter setzen sich ab, und an der Wasseroberfläche erscheinen sofort Flammzungen des heißen Phosphorwasserstoffs.

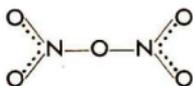
Aus diesem Beispiel geht hervor, daß sich die reduzierenden Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen mit der Verringerung der Festigkeit der Bindung zwischen Wasserstoff- und Nichtmetallatomen verstärken. Zu dieser Verallgemeinerung sollte man nach Wiederholung der Veränderung der Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle der VII. und VI. Hauptgruppe gelangen. So ist Schwefelwasserstoff ein stärkeres Reduktionsmittel als Wasserdampf und Jodwasserstoff ein stärkeres Reduktionsmittel als Bromwasserstoff. Die reduzierenden Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle nehmen von der VII. zur V. Hauptgruppe und innerhalb jeder Hauptgruppe von oben nach unten zu.

Für Phosphorwasserstoffmoleküle ist die Ausbildung einer koordinativen Bindung mit einem Proton nicht ausgeprägt. Dieser Unterschied des Phosphorwasserstoffs im Vergleich zu Ammoniak wird durch das beträchtlich größere Atomvolumen des Phosphoratoms gegenüber dem des Stickstoffatoms bedingt. Die gleiche Ladung 3- ist bei Phosphor in einem größeren Raum verteilt und das Phosphoratom deshalb nicht in der Lage, Molekülen

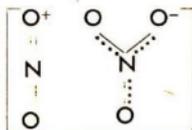
von anderen Wasserstoffverbindungen ein Proton zu entziehen. Die Protonenaffinität des Phosphins ist so wesentlich kleiner als bei Ammoniak. Phosphorwasserstoff kann Phosphoniumsalz durch Reaktion mit Jodwasserstoff bilden, in dessen Molekülen eine wenig stabile Bindung der Halogenatome mit Wasserstoffatomen vorliegt. Damit ist bestätigt, daß in den Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente die basischen Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen schwächer werden beziehungsweise ihre sauren Eigenschaften zunehmen. In der VII. und VI. Hauptgruppe verstärken sich die sauren Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle mit dem Anwachsen der Ordnungszahl der Nichtmetalle.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors

Auf Unterschiede in der Struktur des Distickstoffpentoxids und des Phosphor-pentoxids ist bereits hingewiesen worden. Die Kristalle des Distickstoff-pentoxids enthalten zwei Ionenarten, das Nitryl-Ion NO_2^+ und das Nitrat-Ion NO_3^- .



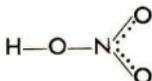
Distickstoffpentoxid, gasförmig



Distickstoffpentoxid, kristallin

Die Modifikationen des Phosphorsäureanhydrids unterscheiden sich durch den Polymerisationsgrad, was auch für das feste Schwefelsäureanhydrid zutrifft. Daraus folgt, daß die einfachsten Formeln der höchsten Oxide der Nichtmetalle in Wirklichkeit nur für Stickstoff und Kohlenstoff aus der 2. Periode sowie für Chlor aus der 3. Periode gelten. Die höchsten Oxide der Elemente aller folgenden Perioden sind in der Regel Polymere. Dabei verringert sich die Anzahl der π -Bindungen (Doppelbindungen) im Oxidmolekül in der Hauptgruppe nach unten und in der Periode nach links. So enthält das höchste Oxid des Antimons (Sb_2O_5)_n wie auch das höchste Oxid des Tellurs keine Doppelbindungen in den Molekülen. In der IV. Hauptgruppe ist das Fehlen von Doppelbindungen in den Molekülen, die sich nach dem Austauschmechanismus bilden, schon für das Oxid des Elements der 3. Periode (SiO_2)_n kennzeichnend.

Zusammensetzung und Eigenschaften der höchsten sauerstoffhaltigen Säuren des Stickstoffs und Phosphors zeigen eine Erhöhung der Anzahl der chemischen Bindungen von 4 bei Stickstoff auf 5 bei Phosphor. Im Salpetersäuremolekül ist das Stickstoffatom über vier chemische Bindungen gebunden (Stickstoff ist vierwertig). Deshalb ist die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und zwei der Sauerstoffatome nur teilweise eine Doppelbindung.



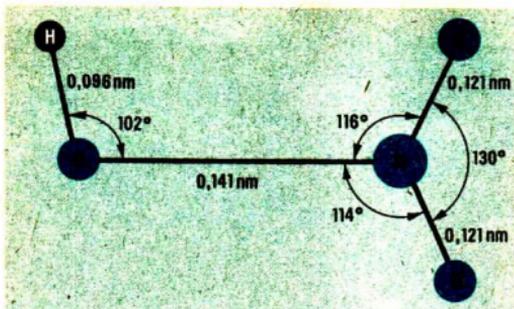


Abb. 51 Struktur des Salpetersäuremoleküls

Nach der Molekülorbital-Methode interpretiert, befinden sich die Elektronen dieser Bindung in einem delokalisierten π -Orbital, das ein Stickstoffatom und beide Sauerstoffatome umfaßt. Durch die Mikrowellenspektroskopie wurde bewiesen, daß das Salpetersäuremolekül eben gebaut ist. Die Anordnung der Sauerstoffatome und die Bindungslängen zwischen allen Atomen gehen aus Abbildung 51 hervor. Der geringere Abstand (0,121 nm) zwischen dem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen bestätigt das Auftreten der teilweisen Doppelbindungen im Unterschied zur Einfachbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem dritten Sauerstoffatom, das außerdem noch mit einem Wasserstoffatom verbunden ist (0,141 nm).

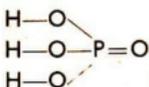
In flüssiger wasserfreier Salpetersäure existiert nach Angaben aus Beugungsspektren fast ausnahmslos die molekulare Form $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$, obwohl auch Linien auftreten, die für das Nitrat-Ion NO_3^- kennzeichnend sind.

In wäßriger Lösung findet eine normale Ionenbildung entsprechend folgender Gleichung statt:



In Salpetersäure erreicht Stickstoff (als Element der 2. Periode) mit 4 die maximale Anzahl der chemischen Bindungen (maximale Wertigkeit), die maximale Koordination gegenüber Sauerstoff (3) und die Oxydationszahl +5.

Phosphor kann als Element der 3. Periode fünfwertig sein. Deshalb wird die Strukturformel der Phosphorsäure gewöhnlich wie folgt geschrieben:



Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß der Kernabstand für die Phosphor-Sauerstoff-Bindung 0,152 nm beträgt und für die Bindung $\text{P}-\text{OH}$ 0,157 nm. Der Winkel zwischen den Bindungen $\text{O}-\text{P}-\text{OH}$ wurde mit 112° gemessen und zwischen den Bindungen $\text{HO}-\text{P}-\text{OH}$ mit 106° . Die Oxydationszahl des Phosphors in Phosphorsäure fällt mit der Wertigkeit zusammen und beträgt +5. Die Verwandtschaft der Salpetersäure und Phosphorsäure besteht also lediglich darin, daß sowohl Stickstoff als auch Phosphor in diesen Verbindungen

dungen mit der gleichen Oxydationszahl vorkommen. Die Unterschiede bestehen darin, daß die Wertigkeiten des Stickstoffs und Phosphors nicht übereinstimmen, daß auch die Anzahl der benachbarten Atome (Koordinationszahl) verschieden ist.

Ein weiterer Unterschied ist darin zu sehen, daß Salpetersäure unter gewöhnlichen Bedingungen eine Flüssigkeit darstellt, Phosphorsäure dagegen einen festen kristallinen Stoff. Die Veränderung des Aggregatzustandes ist an eine gewisse Polymerisation der Phosphorsäure gebunden, die durch das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Einzelmolekülen in den Kristallen dieses Stoffes bewirkt wird. Das Auftreten solcher Bindungen auch im flüssigen Zustand erklärt die Zähigkeit konzentrierter Phosphorsäurelösungen.

Deutlicher ist die Polymerisation bei Metaphosphorsäure $(\text{HPO}_3)_n$ ausgeprägt ($n = 2, 3 \dots 6$), einer farblosen glasartigen Masse mit einer Schmelztemperatur von etwa 40°C . Der Hauptbestandteil der Metaphosphorsäure kann durch die Formel $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ausgedrückt werden. Das entsprechende Salz $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsteht bei der Reaktion von Phosphorsäureanhydrid mit Sodalösung in der Kälte. Unter anderen Bedingungen kann man die Bildung von Salzen folgender Zusammensetzung beobachten: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Das gewöhnliche Hexametaphosphat des Natriums entspricht vermutlich der Formel $(\text{NaPO}_3)_n$, wobei n sehr groß ist.

Bei der Reaktion von Phosphorsäure mit Wasser erfolgt ein Abbau der polymeren Aggregationen und Bildung von Orthophosphorsäure (oder einfach Phosphorsäure).

Ein Vergleich dieser Fakten liefert den Beweis für die Abhängigkeit einer Reihe von Eigenschaften der Stoffe von der Struktur und die Veränderung dieser Eigenschaften in Abhängigkeit von Strukturveränderungen der Verbindungen der Elemente einer Hauptgruppe. Gleichzeitig zeigt sich auch eine gewisse Verallgemeinerung, die für die Elemente einer Periode kennzeichnend ist. So beträgt die Koordinationszahl der Elemente der 3. Periode in der höchsten sauerstoffhaltigen Säure 4: Phosphorsäure H_3PO_4 , Schwefelsäure H_2SO_4 , Perchlorsäure HClO_4 . Für die Elemente der 2. Periode existiert eine andere Reihe von Verbindungen: Borsäure H_3BO_3 , Kohlensäure H_2CO_3 , Salpetersäure HNO_3 .

Im Unterricht konzentriert man sich größtenteils nur auf die Übereinstimmung der Oxydationszahlen z. B. von Stickstoff und Phosphor in den höchsten sauerstoffhaltigen Säuren und geht nicht auf die Unterschiede ein, die mit der Zugehörigkeit zu verschiedenen Perioden zusammenhängen. Damit nimmt man sich die Möglichkeit, die bestehenden Unterschiede zu erfassen.

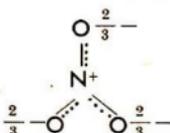
Im Chemieunterricht wird der Charakterisierung der oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure hinreichende Aufmerksamkeit geschenkt. Den Schülern bleibt jedoch völlig unverständlich, warum diese Eigenschaften nicht auch für Phosphorsäure typisch sind. Wenn man vom Zustand der Oxydation ausgeht, so befinden sich die Elemente in beiden Säuren in der höchsten Oxydationszahl (+5). Folglich ist eine Erniedrigung dieser Zahl und somit auch das Auftreten oxydierender Eigenschaften zu erwarten. Die Behandlung des Problems unter dem Gesichtspunkt der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur ermöglicht es, nicht nur einen Tatbestand

zu konstatieren, sondern auch das Wesen einer Erscheinung zu erkennen, das in diesem Fall in folgendem besteht:

In einem Salpetersäuremolekül entfallen auf das Stickstoffatom 3 Einfachbindungen (σ -Bindungen) und eine delokalisierte Bindung. Im Phosphorsäuremolekül weist das Phosphoratom 3 Einfachbindungen und außerdem eine Doppelbindung auf. Die große Festigkeit der Einfachbindungen und im Zusammenhang damit die größere Anzahl der benachbarten Atome (beim Stickstoffatom 3, beim Phosphoratom 4) bedingt eine geringere Neigung der Phosphorsäure zur Aufspaltung dieser Bindungen, zum Übergang in eine Verbindung mit einer geringeren Anzahl Bindungen. Deshalb hat Salpetersäure starke oxydierende Eigenschaften, während diese für Phosphorsäure nicht charakteristisch sind.

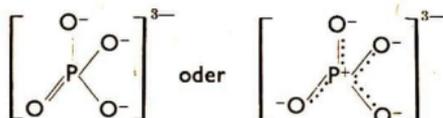
Die größere Festigkeit der chemischen Bindung in den Phosphorsäuremolekülen im Vergleich zu Salpetersäuremolekülen läßt sich aus einem Vergleich der molaren Bildungsenthalpien ableiten. Sie betragen für Phosphorsäure $-1280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Salpetersäure $-173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Struktur des Nitrat-Ions kann man wie folgt darstellen:



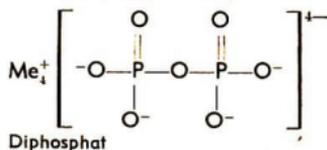
Nach der Molekülorbital-Methode bildet das Stickstoffatom im Nitrat-Ion drei ebene sp^2 - σ -Bindungen mit drei Sauerstoffatomen aus, die verbleibenden p_z -Elektronen befinden sich in einem delokalisierten, das ganze Ion umfassenden π -Orbital.

Das Phosphat-Ion PO_4^{3-} hat die Struktur eines Tetraeders mit dem Phosphoratom im Zentrum. Alle Abstände zwischen dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen sind gleich und betragen $0,154 \text{ nm}$. Ein solches Ion hat folgende Struktur:



Für Phosphor wie für Silizium ist die Bildung makromolekularer Verbindungen charakteristisch. Es handelt sich dabei um eine Vielzahl untereinander über ein Sauerstoffatom verbundene Tetraeder (Spitzenstellung).

Als Beispiel soll das einfachste Polyphosphat, das Diphosphat dienen, das gewöhnlich als Pyrophosphat bezeichnet wird.



4

Behandlung der Elemente der IV. Hauptgruppe (Kohlenstoff und Silizium)

Für den Grundzustand der Atome der Elemente der IV. Hauptgruppe sind zwei ungepaarte Elektronen in der Außenschale kennzeichnend. Durch Hybridisierung wird eine Entkopplung zweier s -Elektronen und die Ausbildung einer Struktur mit vier ungepaarten Elektronen erzielt. Die Anregungsenergie, d. h. die Energie, die zur Überführung des Kohlenstoffs aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand erforderlich ist, beträgt $401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Entkopplung der $2s$ -Elektronen und die Hebung eines der beiden Elektronen auf ein $2p$ -Orbital ist also mit einem Energieverbrauch verbunden. Bei der Bildung von vier chemischen Bindungen entsteht andererseits eine genügend große Energiemenge, die den genannten Aufwand im Überschuß kompensiert. Damit hängt zusammen, daß stabile Reaktionsprodukte aus Kohlenstoff und anderen Stoffen im allgemeinen Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs sind. Vier Elektronen in der Außenschale der Atome ermöglichen die Bildung elementarer Stoffe mit einer räumlichen Struktur, in der jedes Atom mit vier anderen Atomen verbunden ist. Das führt unter anderem zur Tetraederstruktur bei Diamant, einer Modifikation des Kohlenstoffs. Alle 4 Atombindungen zwischen den Kohlenstoffatomen sind gleichartig (\nearrow Abb. 40, S. 84). Die Entfernung zwischen den Kernen benachbarter Atome (die Bindungslänge) beträgt übereinstimmend $0,154 \text{ nm}$, der Winkel zwischen 2 Bindungen $109^\circ 28'$. Die Bildung einer derartigen Packung der Atome erklärt auch die hohe Festigkeit von Diamant, seine große Druckfestigkeit, die geringe Leitfähigkeit für elektrischen Strom und die geringe Reaktionsfähigkeit bei normalen Bedingungen.

Eine andere Modifikation des Kohlenstoffs — Graphit — unterscheidet sich von Diamant durch die Anordnung der Kohlenstoffatome im Kristallgitter (Abb. 52). Graphit bildet eine Vielzahl paralleler Ebenen, die aus Netzen von Kohlenstoffatomen bestehen. Jedes Kohlenstoffatom hat drei benachbarte Atome (sp^2 -Hybridisierung), die $0,141 \text{ nm}$ voneinander entfernt sind. Die Entfernung zwischen den einzelnen Schichten, zwischen den Zentren zweier Atome in benachbarten Ebenen beträgt $0,335 \text{ nm}$. Jede Ebene stellt eine unendliche Folge von Sechsecken aus Kohlenstoffatomen dar, zwischen denen eine Atombindung mit vollständig delokalisierten π -Elektronen besteht. Die Bindung zwischen den einzelnen Schichten wird durch schwächere *van der Waalssche* Kräfte realisiert. Infolgedessen lassen sich die Schichten leicht gegeneinander verschieben, womit die guten Schmiereigenschaften des Graphits erklärt sind.

Der große Abstand zwischen den Ebenen bedingt die Möglichkeit einer Unterbringung von Atomen oder Atomgruppen geeigneter Größe in Verbindungen, die bei der Reaktion des Graphits mit einigen Stoffen gebildet werden. Der große Abstand zwischen den Schichten erklärt auch die Fähigkeit des Graphits, sich längs der gebildeten Netze aus den Sechsecken zu spalten. Das Auftreten von Doppelbindungen, die ihren Platz in einer Schicht ständig wechseln (delokalisierte π -Bindungen) bewirkt die elektrische Leitfähigkeit des Graphits (Elektronenleitung wie bei den Metallen).

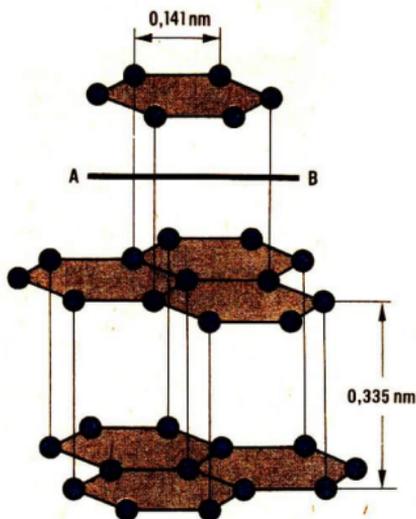


Abb. 52 Kristallgitter des Graphits
Linie A—B: Spaltungsebene

Bei einer Temperatur von über $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ geht Diamant in Graphit über. Diese Umwandlung setzt nur eine geringe Energiemenge von $2,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei. Daraus geht hervor, daß sich bei gewöhnlichen Drücken und nicht sehr hohen Temperaturen Graphit als die energetisch stabilste Modifikation des Kohlenstoffs erweist. Erst bei sehr hohen Drücken zwischen 55000 at und 100000 at und Temperaturen von $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelingt die Darstellung künstlichen Diamants in Form von Kristallen mit einem Durchmesser bis zu 1 mm .

Holzkohle und Ruß stellen keine selbständigen Modifikationen des Kohlenstoffs dar, weil sie kein individuelles Kristallgitter besitzen. Sowohl die Holzkohlekristalle als auch die Rußkristalle haben Graphitstruktur und unterscheiden sich von ihr nur durch die Korngröße.

Gegenwärtig hat sich als äußerst zuverlässige Größe für die Festigkeit der chemischen Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen die Atomisierungsenergie des Graphits erwiesen, deren Wert $710,6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ausmacht. Es sei erwähnt, daß dieser Energiewert die entsprechenden Werte für alle anderen Nichtmetalle sowie für die überwiegende Mehrzahl der Metalle übertrifft (größer sind die Atomisierungsenergien von Niob, Tantal und Wolfram).

Interessant ist ein Vergleich der Atomisierungsenergie des Graphits mit der Bindungsenergie der zweiatomigen Moleküle C_2 , die $597\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Dieser Wert für die Bindungsenergie besagt, daß bei der Bildung eines halben Mols C_2 aus freien Kohlenstoffatomen $298,5\text{ kJ}$ frei werden.

Bei der Bildung von 1 mol Graphit aus freien Kohlenstoffatomen entstehen $710,6\text{ kJ}$. Die Bildung der kristallinen Strukturen des Graphits und Diamants ist demnach energetisch günstiger als die Vereinigung von Atomen zu zweiatomigen Molekülen C_2 .

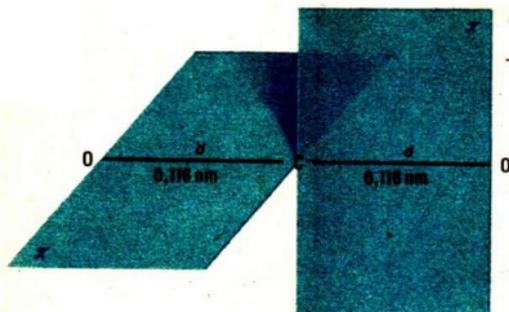
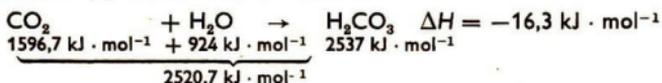


Abb. 53 Schematische Darstellung für die Verteilung der Atombindungen im Kohlendioxidmolekül

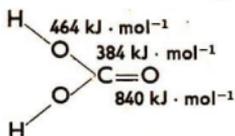
Die Differenz dieser Werte ($1596,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1316,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 280,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist die Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid.



Kohlendioxid ist eine mehr gesättigte Verbindung als Kohlenmonoxid. Im Kohlendioxid ist für Kohlenstoff mit +4 die höchste Oxydationszahl erreicht und mit 4 auch die höchste Wertigkeit. Das Kohlendioxidmolekül hat eine lineare Struktur (Abb. 53). Von den jeweils zwei chemischen Bindungen zwischen Sauerstoffatomen und Kohlenstoffatomen ist die eine Atombindung eine σ -Bindung und die andere eine π -Bindung. Der Kernabstand zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom im Kohlendioxidmolekül beträgt 0,116 nm. Die Bildung von Kohlensäure durch Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser liegt im Streben der Kohlenstoffatome nach Erhöhung der Koordinationszahl von 2 auf 3 begründet. Diese Hydratisierung des Kohlendioxids verläuft mit einer Reaktionsenthalpie von $-16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Die Struktur eines Kohlensäuremoleküls und die ungefähre Verteilung der Energie auf die einzelnen Bindungen kann man sich wie folgt vorstellen:



Dieses Schema macht deutlich, daß die Vergrößerung der Koordination des Kohlenstoffatoms zu einer gewissen Festigung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung führt. Die Veränderung der Molekülgeometrie infolge des Übergangs von der linearen Struktur des Kohlendioxidmoleküls zur Dreiecksstruktur des Kohlensäuremoleküls erweist sich jedoch als hemmender Faktor. Das spiegelt sich in der geringeren Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser

im Vergleich zu Schwefeldioxid wider, dessen Moleküle eine gewinkelte Struktur besitzen. Wenn die chemische Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser schwach exotherm ist, so verläuft die Bildung einer Reihe von Karbonaten unter Freisetzung größerer Energiemengen.



Damit wird die Tatsache begründet, daß die aufgeführten Karbonate bei gewöhnlichen Temperaturen stabil sind. Das Karbonat-Ion CO_3^{2-} hat die Form eines ebenen gleichseitigen Dreiecks, in dem alle Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen infolge der Delokalisierung der π -Bindung gleichartig sind. In diesem Anion erreicht Kohlenstoff ebenso wie Stickstoff im Nitrat-Ion seine maximale Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff. Die maximale Koordinationszahl der Elemente der 2. Periode gegenüber Sauerstoff beträgt 3. Kohlenstoff tritt in Karbonaten auch in der höchsten Oxydationszahl (+4) auf und hat die Wertigkeit 4.

Die höchste Sauerstoffverbindung des Siliziums—Siliziumdioxid SiO_2 —unterscheidet sich hinsichtlich der Struktur scharf von der entsprechenden Kohlenstoffverbindung. Silizium hat als Element der 3. Periode im Vergleich zu Kohlenstoff einen größeren Atomradius (der scheinbare Radius des Kohlenstoffatoms beträgt 0,077 nm, der des Siliziumatoms 0,111 nm) und eine geringere Ionisierungsenergie.

Das Auftreten unbesetzter 3d-Orbitale im Siliziumatom (als Element der 3. Periode) ermöglicht die Teilnahme dieser Orbitale an der Entstehung von Bindungen. Für Kohlenstoff und seine Verbindungen ist das völlig untypisch, da diese Orbitale im Kohlenstoffatom energetisch äußerst ungünstig liegen. Diese Unterschiede zwischen der Elektronenkonfiguration des Silizium- und Kohlenstoffatoms kommen bereits in den Eigenschaften der betreffenden elementären Stoffe zum Ausdruck. Die Diamantmodifikation des Kohlenstoffs z.B. besitzt auf Grund der spezifischen Struktur Nichtleitereigenschaften, während für freies Silizium weniger stabile Atombindungen und deshalb Halbleitereigenschaften kennzeichnend sind.

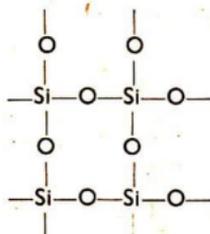
Die beständige Koordinationszahl des Siliziums ist 4 (sp^3 -Hybridisierung der Bindungen). Deshalb haben die monomeren Verbindungen wie Halogenide und Silan die Formeln SiX_4 beziehungsweise SiH_4 . Alle übrigen Verbindungen des Siliziums sind polymer und durch hohe Schmelztemperaturen, große Festigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber vielen Stoffen charakterisiert.

Die Verwandtschaft zwischen Kohlendioxid und Siliziumdioxid besteht lediglich in der Gleichartigkeit der Zusammensetzung. Bei der Entstehung dieser Verbindungen vereinigt sich jedes Nichtmetallatom mit zwei Atomen Sauerstoff. Darauf reduziert sich die Verwandtschaft im wesentlichen. Wenn man von Kohlendioxid als einem Stoff molekularer Struktur spricht, der aus einer

Anhäufung von einzelnen Molekülen besteht, in denen jedes Kohlenstoffatom mit 2 Sauerstoffatomen verbunden ist (durch je zwei σ - und π -Bindungen), so kann man das von Siliziumdioxid nicht sagen.

Die Struktur des Siliziumdioxids läßt sich am Beispiel von Quarz erörtern, der am meisten verbreiteten natürlichen Verbindung, deren Zusammensetzung der empirischen Formel SiO_2 entspricht. Ein Quarzkristall stellt ein riesiges polymeres Molekül dar, das aus einzelnen Tetraedern SiO_4 zusammengesetzt ist, in denen jedes Siliziumatom von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist und jedes Sauerstoffatom gemeinsames Eckatom zweier solcher Tetraeder darstellt.

Eine schematische ebene Darstellung des Siliziumdioxids $[\text{SiO}_2]_n$ kann wie folgt aussehen:



Neben normalen σ -Bindungen zwischen den Silizium- und Sauerstoffatomen entstehen außerdem delokalisierte π -Bindungen, und zwar nach dem Donator-Akzeptor-Mechanismus unter Einbeziehung der freien $3d$ -Orbitale der Siliziumatome und der einsamen $2p$ -Elektronenpaare der Sauerstoffatome. Eine derartige räumliche Packung der Atome bedingt eine ganze Reihe von Eigenschaften des Quarzes, darunter die große Festigkeit, die hohe Schmelztemperatur (2950°C) und auch die chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber vielen Stoffen.

Die durchschnittliche Bindungsenergie der Silizium-Sauerstoff-Bindungen im Siliziumdioxid beträgt $-460\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Viele Eigenschaften der Mineralien, die Siliziumdioxid enthalten, werden durch die Festigkeit dieser Bindung bestimmt. Die große Stabilität der Bindung zwischen den Silizium- und Sauerstoffatomen kommt auch im Wert für die Bildungsenthalpie des Siliziumdioxids aus elementaren Stoffen zum Ausdruck.

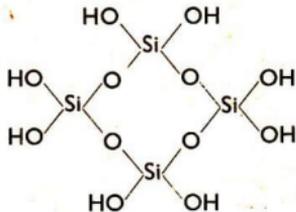


Die beachtliche Bildungsenthalpie des Siliziumdioxids macht es möglich, freies Silizium als wirksames Reduktionsmittel für andere Oxide zu verwenden.

Wenn man in die Tabelle, welche die Veränderung der Reaktivität der Metalle gegenüber Sauerstoff veranschaulicht, Silizium einschließt, gehört es auf einen Platz zwischen Aluminium und Natrium (S. 139).

Eine polymere Struktur ist auch für Kieselsäure und ihre Salze, die Silikate, charakteristisch. Die Orthokieselsäure H_2SiO_4 ist in Wasser löslich. Die Säure verliert jedoch in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung schnell Wasser und polymerisiert unter Bildung solcher Verbindungen wie Diortho-

kieselsäure $H_6Si_2O_7$, Tetraorthokieselsäure $H_{10}Si_4O_{13}$ und Tetrametakieselsäure $H_8Si_4O_{12}$.
 Die Struktur der Tetrametakieselsäure $(H_2SiO_3)_4$ kann wie folgt dargestellt werden:

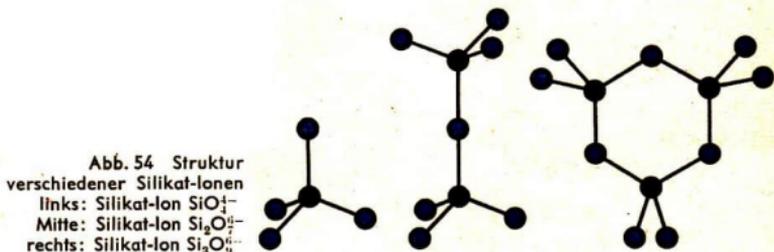


Eine noch kompliziertere polymere Struktur haben die verschiedenartigen Silikate. Grundlage für den Bau dieser Verbindungen sind SiO_4 -Tetraeder. In einigen Silikaten, zum Beispiel im Mineral Zirkon $ZrSiO_4$, befinden sich einzelne selbständige Silikat-Ionen SiO_4^{4-} . Andere Silikate enthalten kompliziertere Komplexe der allgemeinen Formel $Si_xO_y^{z-}$. Die Bildung solcher Komplexe geht auf dem Wege des Zusammenschlusses von Tetraedern vor sich, und zwar über jeweils ein Sauerstoffatom, d. h. über die Spitzen (und nicht über die Flächen oder Kanten) der Tetraeder (Abb. 54).

Alle komplexen Silikat-Ionen kommen in Kristallen vor und werden deshalb bei der Zerstörung der Kristalle zum Beispiel durch Schmelzen mit Alkalimetallhydroxiden ebenfalls zerstört. Im Zusammenhang damit darf man nicht behaupten, daß angeblich entsprechende Säuren existieren, deren Salze diese oder jene Silikate seien.

Eine kurze Betrachtung der Struktur einiger Gruppen von Silikaten ergibt, daß sie aus verschiedenartigen komplexen Ionen bestehen, deren gemeinsame Besonderheit das Auftreten der Koordinationszahl 4 des Siliziums gegenüber Sauerstoff ist. So wie sich aus dem Baustein der Phosphate, dem PO_4 -Tetraeder, durch Zusammenschluß die verschiedenartigen komplizierten Ionen bilden, die z. B. auch in Meta- und Pyrophosphate eingehen, enthalten auch die vielgestaltigen Silikate Ionen, die durch bestimmte Vereinigungen von SiO_4 -Tetraedern entstehen (Abb. 55).

Die Erörterung einiger Fragen der Struktur von Silikat-Ionen macht außerdem deutlich, daß die gewöhnlich im Unterricht verwendeten Formeln vieler Säuren und Salze nur ihre empirische Zusammensetzung ausdrücken und



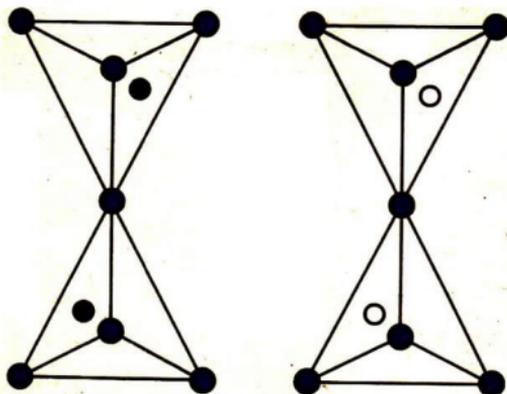
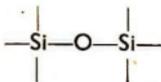


Abb. 55 Struktur des
Diphosphat-Ions und des
Disilikat-Ions
links: Diphosphat-Ion $P_2O_7^{4-}$
rechts: Disilikat-Ion $Si_2O_7^{4-}$

ganz und gar nicht die Struktur wiedergeben. Deshalb werden Versuche, sogenannte Strukturformeln für diese Stoffe zu schreiben, abgelehnt, da sie außer einer groben Entstellung der Wirklichkeit nichts geben. Wie kann man über die Struktur einer solchen Säure wie Kieselsäure H_2SiO_3 sprechen, wenn ein Stoff dieser molekularen Zusammensetzung überhaupt nicht existiert? Eine solche Formel muß die Schüler zu dem Schluß führen, daß bei Silizium die Koordination 3 auftritt, während sie in Wirklichkeit 4 beträgt. Zu ebensolchen Fehlschlüssen gelangen die Schüler, wenn man für die Struktur von Kalziumsilikat die Formel $CaSiO_3$ verwendet. Es soll nur noch bemerkt werden, daß in diesem Silikat-Ionen der Zusammensetzung SiO_3^{2-} nicht vorkommen und das Kristallgitter aus Kalzium-Ionen Ca^{2+} und Silikat-Ionen $[Si_3O_9]^{6-}$ besteht.

Man muß im Unterricht unbedingt klarstellen, in welchen Fällen Formeln verwendet werden, die die wahre Zusammensetzung hinreichend widerspiegeln und deshalb zur Wiedergabe der Struktur geeignet sind und in welchen Fällen die verwendeten Formeln lediglich Aufschluß über das Mengenverhältnis der Elemente in den betreffenden Verbindungen geben.

Auf die große molare Bindungsenergie zwischen den Siliziumatomen und Sauerstoffatomen im Siliziumdioxid wurde bereits hingewiesen, sie beträgt ungefähr $450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die hohe Bindungsenergie bestätigt die Festigkeit und die Widerstandsfähigkeit der Verbindungen mit Heteroketten folgender Art:



Das Auftreten derartiger Ketten ist kennzeichnend nicht nur für typische mineralische Verbindungen des Siliziums, sondern auch für die Mehrheit der siliziumorganischen Verbindungen, die auf synthetischem Wege hergestellt werden und große Bedeutung in der modernen Technik besitzen. Aus der gesetzmäßigen Veränderung der Eigenschaften der Wasserstoffverbindung in einer Elementgruppe folgt, daß die geringere Festigkeit der Silizium-

Wasserstoff-Bindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu solchen Eigenschaften bei Silan führt, die für Methan nicht zutreffen. So reagiert Methan bei gewöhnlichen Bedingungen weder mit Wasser noch mit Basen. Reaktionen des Silans mit Wasser und besonders mit Basen laufen dagegen vollständig ab.



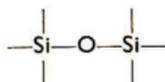
Bekanntlich ist für Silizium die Bildung von Siliziumwasserstoffen mit einer größeren Anzahl von Siliziumatomen wenig charakteristisch. Niedermolekulare Vertreter der Verbindungsreihe $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (Silan SiH_4 , Disilan Si_2H_6 , Trisilan Si_3H_8 bis Hexasilan Si_6H_{14}) sind wesentlich weniger stabil als die analogen Kohlenwasserstoffe. Viele von ihnen entzünden sich selbst an der Luft und verbrennen zu Siliziumdioxid, für das eine große Energie der Silizium-Sauerstoff-Bindung kennzeichnend ist.

Die Unbeständigkeit der Siliziumwasserstoffe und auch das Fehlen der Fähigkeit bei Silizium zur Bildung langer Silizium-Silizium-Ketten (analog den Kohlenstoffketten in den Kohlenwasserstoffmolekülen) erklären nicht nur die geringe Festigkeit der Silizium-Wasserstoff-Bindung, sondern auch den niedrigeren Wert der Bindungsenergie zwischen Siliziumatomen im Vergleich zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in den entsprechenden Verbindungen (Tab. 35).

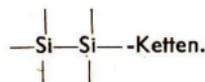
Bindungen	Bindungsenergien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Bindungen	Bindungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C—H	—410	Si—H	—310
C—O	—335	Si—O	—440
C—C	—347	Si—Si	—210

Tabelle 35 Energien einiger Kohlenstoff- und Siliziumbindungen

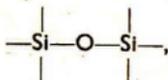
Bei der Entstehung von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoffatomen wird ein beträchtlicher Energiebetrag frei, Grund für die Stabilität langer Ketten in den Kohlenwasserstoffmolekülen. Vergleicht man die Festigkeit einiger chemischer Bindungen der Siliziumatome miteinander, gelangt man zu der Erkenntnis, daß die Bildung von Verbindungen mit Heteroketten



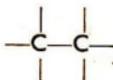
energetisch wesentlich günstiger ist als die Entstehung von



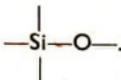
Die Fähigkeit zur Ausbildung sogenannter Siloxanbindungen



die in verschiedenartigen siliziumorganischen Polymeren linearer oder ringförmiger Struktur vorhanden sind, stellt eine der wichtigsten Unterschiede zwischen Silizium und Kohlenstoff dar. Ketten mit Siloxanbindungen können beachtliche Längen erreichen und besitzen hohe Festigkeit. Somit bedingt die Stabilität der Silizium-Sauerstoff-Bindung die Eigenschaften der übergroßen Mehrheit der Siliziumverbindungen, sowohl der mineralischen als auch der organischen. Wenn für gewöhnliche organische Verbindungen die Bindung



am meisten charakteristisch ist, so für Siloxane und Silikate die sehr stabile Bindung



Dieser Umstand ist eine Besonderheit der gesamten Chemie des Siliziums im Vergleich zur Chemie des Kohlenstoffs.

Anhang

In der nachstehenden Tabelle ist die Energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angeführt, die zur Umwandlung eines elementaren Stoffes in Einzelatome aufzuwenden ist. Die Berechnungen wurden unter der Voraussetzung vorgenommen, daß die Temperatur, bei der die Umwandlung vonstatten geht, 25°C beträgt. Um beispielsweise ein Stück Uran der Masse 238 g in Einzelatome (gasf.) umzuwandeln, sind 526,7 kJ nötig.

Die unterschiedlichen Werte für die Atomisierungsenergie bei der Entstehung von Atomen aus elementaren Stoffen erklären die unterschiedliche Reaktivität der elementaren Stoffe.

So betragen die Atomisierungsenergie für Kupfer und Zink (Ordnungszahlen 29 und 30) $339 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $130,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die zur Umwandlung der Atome in zweifach geladene Ionen erforderlichen Energien betragen $2682,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $2624,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, d. h. sind fast gleich. Die Hydratisierungsenergie des Kupfer-Ions schließlich beträgt $1922,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Derselbe Wert trifft auch für die Hydratisierung des Zink-Ions zu, da die Radien beider Ionen übereinstimmen. Folglich wird der leichtere Übergang in den Zustand hydratisierter Ionen für den elementaren Stoff Zink im Vergleich zu Kupfer nur dadurch bedingt, daß die Energie für die Aufspaltung des Metalls in Einzelatome etwa 2,5mal kleiner als die Gitterenergie des Kupfers ist.

Elementarer Stoff im Normzustand		Atomisierungs- energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 25 °C	Elementarer Stoff im Normzustand		Atomisierungs- energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 25 °C
Wasserstoff	H ₂ gasf.	215,5	Brom	Br ₂ flüss.	111,7
Helium	He gasf.	0	Krypton	Kr gasf.	0
Lithium	Li krist.	158,8	Rubidium	Rb krist.	82,0
Beryllium	Be krist.	326,0	Strontium	Sr krist.	163,4
Bor	B krist.	548,4	Yttrium	Y krist.	426,3
Kohlenstoff	C krist. (Graphit)	714,3	Zirkon	Zr krist.	607,3
Stickstoff	N ₂ gasf.	472,2	Niob	Nb krist.	742,0
Sauerstoff	O ₂ gasf.	248,7	Molybdän	Mo krist.	658,3
Fluor	F ₂ gasf.	79,4	Technetium	Tc krist.	648,0
Neon	Ne gasf.	0	Ruthenium	Ru krist.	601,6
Natrium	Na krist.	91,6	Rhodium	Rh krist.	556,0
Magnesium	Mg krist.	147,6	Palladium	Pd krist.	393,0
Aluminium	Al krist.	317,9	Silber	Ag krist.	290,0
Silizium	Si krist.	468,2	Kadmium	Cd krist.	112,0
Phosphor	P krist. (weiß)	317,7	Indium	In krist.	242,0
Schwefel	S krist. (rhombisch)	272,5	Zinn	Sn krist.	300,9
Chlor	Cl ₂ gasf.	121,0	Antimon	Sb krist.	262,5
Argon	Ar gasf.	0	Tellur	Te krist.	194,4
Kalium	K krist.	90,2	Jod	J ₂ krist.	106,5
Kalzium	Ca krist.	176,4	Xenon	Xe gasf.	0
Skandium	Sc krist.	342,7	Zäsium	Cs krist.	78,0
Titan	Ti krist.	470,6	Barium	Ba krist.	195,2
Vanadium	V krist.	512,0	Lanthan	La krist.	416,3
Chrom	Cr krist.	397,1	Hafnium	Hf krist.	702,2
Mangan	Mn krist.	278,8	Tantal	Ta krist.	780,8
Eisen	Fe krist.	417,2	Wolfram	W krist.	836
Kobalt	Co krist.	424,7	Rhenium	Re krist.	776,0
Nickel	Ni krist.	423,3	Osmium	Os krist.	669,0
Kupfer	Cu krist.	339,0	Iridium	Ir krist.	627,0
Zink	Zn krist.	130,3	Platin	Pt krist.	563,4
Gallium	Ga krist.	271,7	Gold	Au krist.	354,0
Germanium	Ge krist.	376,2	Quecksilber	Hg flüss.	61,2
Arsen	As krist.	290,0	Thallium	Tl krist.	179,7
Selen	Se krist.	206,5	Blei	Pb krist.	195,8
Polonium	Po krist.	144,2	Wismut	Bi krist.	198,5
Radon	Rn gasf.	0	Thorium	Th krist.	568,5
Aktinium	Ac krist.	384,5	Uran	U krist.	526,7

Energieaufwand für die Entstehung von Atomen aus elementaren Stoffen

Register

A

- Akzeptoren 70 107f.
 - von Elektronenpaaren 70 108f.
 - von Protonen 107f.
- Alkalimetalle 47 87f. 110 111 112 114
 - Dissoziationsenergie 87f.
 - Hydratisierungsenergie 112
 - Ionisierungsenergie 47 112
 - Ionisierungspotential 111
 - Reaktion mit Säurelösungen 114
 - Reaktivität 110f. 114
 - Sublimationsenergie 112
- Aluminiumchloridmolekül 32
- Ameisensäure 56
- Ammoniak 69 104 107 160 166ff.
 - basische Eigenschaften 107 109
 - Bildungsenthalpie 160
 - Bindungsenergie 69
 - Oxydation zu Stickstoff 166ff.
 - Oxydation zu Stickstoffmonoxid 167f.
 - Reaktion mit Säuren 169
 - Reaktion mit Wasser 104
 - reduzierende Eigenschaften 166
- Ammoniakmolekül 37 67f.
 - Bindungsverhältnisse 67f.
 - Dipolmoment 37
 - Valenzwinkel 37
- Ammonium-Ion 30 70f. 168f.
 - Bildung 30 168f.
 - Bindungsverhältnisse 30 168f.
 - koordinative Bindung 30 70f.
- Anionen 101
- Atom 25 27f. 46 49 53 95
 - effektive Ladung 25 46 49 53
 - Valenzmöglichkeiten 27f. 95
- Atombindung 23f. 33ff. 39 63ff. 66ff. 79
 - Bindungssachse 34 36
 - Einfachbindung 65
 - Gerichtetheit 33f.
 - Mehrfachbindung 64
 - π -Bindung 35 65
 - polare Atombindung 24 66ff. 79f.
 - σ -Bindung 34f. 65
 - Sättigung 33

- Atombindung, unpolare Atombindung 24
 - 63ff.
 - Vergleich mit Ionenbeziehung 79
 - Vergleich mit koordinativer Bindung 30
 - Zweielektronen-Vierzentren-Bindung 32
 - Zweielektronen-Zweizentren-Bindung 24 30 39
- Atomgitter 89 91
- Atomisierungsenergie 138 149 185f.
- Azetat-Ion 108

B

- Basen 102 107ff.
 - als Protonenakzeptoren 108f.
 - Auflösung in Wasser 102
 - Dissoziation 107
- Berylliumchloridmolekül 33 35
- Bildungsenthalpie 110f.
- Bindung, chemische 24 30 33ff. 53ff. 70f. 89ff. 101
 - koordinative Bindung 30 70f. 101
 - kovalente Bindung 24 33ff.
 - Wasserstoffbrückenbindung 53ff.
 - Wechselbeziehungen zwischen der Art der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe 89f.
- Bindungsenergie 66 129f.
- Bohr 12
- Borhalogenidmolekül 36
- Born-Haber-Kreisprozeß 49f.
- Bortrifluoridmolekül 29f.
- de Broglie 12
- Brom 129ff.
 - Bindungsenergie 129 132 133
 - Elektronenaffinität 130
- Bromid-Ionen 130f.
- Brommolekül 129
- Bromwasserstoff 126f.
- Brønsted 108
- Butlerow, A. M. 94

C

- Chlor 125 129 132 133 146f. 149
 — Bindungsenergie 125 129 132 133
 — Elektronenaffinität 129
 — Vergleich mit Schwefel und Sauerstoff 146f. 149
 Chloratom 29
 — angeregte Zustände 29
 — Elektronenkonfiguration 29
 Chlorid-Ionen 100f. 110 130f.
 Chlormolekül 33 125
 — Bindungsverhältnisse 125
 — koordinative Bindungen 33 125
 — Vergleich mit dem Fluormolekül 125
 Chlorwasserstoff 102 108f. 151
 — Bindungsenergie 102
 — Reaktion mit Wasser 102 108f.
 — Vergleich mit Schwefelwasserstoff und Wasser 151
 Chlorwasserstoffmolekül 24f.

D

- Dehydratisierung 113f. 143
 Dehydratisierungsenergie 113f.
 Diamant 81 84 93
 — Bindungsverhältnisse 81 93
 — Kristallstruktur 84
 Dipol 25
 Dipolmoment 25f.
 — der Bindung 26
 — der Moleküle 26
 Dissoziation 27 103f. 158
 Dissoziationsenergie 50 66
 Dissoziationsgrad 125
 Distickstoffpentoxid 164f.
 — Bildungsenthalpie 164f.
 — Unterschiede zu Phosphorpentoxid 165
 Distickstoffpentoxidmolekül 165 171
 Distickstofftrioxidmolekül 69
 Donatoren 70f. 107ff.
 — von Elektronenpaaren 70f. 107ff.
 — von Protonen 70f. 107ff.

E

- Einstein, Albert 12
 Elektroden 117
 Elektrolyse 131
 Elektrolyte 100ff.
 — Lösen in Wasser 100ff.
 — schwache Elektrolyte 107
 — starke Elektrolyte 107
 Elektron 12f. 14 38 42f. 58
 — korpuskulare Eigenschaften 12f. 58
 — Welleneigenschaften 12f. 58
 — Wellenfunktion 14 38 42f.

- Elektronen 15 17 24 27 44 64 134
 — bindende Elektronen 24 44 134
 — lockernde Elektronen 44 64 134
 — ungepaarte Elektronen 27 64
 Elektronenaffinität 48 50 129f.
 Elektronenkonfiguration 17f. 58ff. 81 93ff. 168
 — Achtelektronenkonfiguration 66 77 81
 — Zweielektronenkonfiguration 66 168
 Elektronenpaar 27 29 64 68 79
 — bindendes Elektronenpaar 27 64 68
 — einsames Elektronenpaar 29 68
 — Verschiebung des bindenden Elektronenpaars 68 79
 Elektronenschale 15 18 19 58 153
 Elektronenwolke 14 23 24 44 58 63 66
 — bindende Elektronenwolke 24 66
 — Dichte 44 63
 — Durchdringung 23 63
 — Formen 23 58
 Elektronenzustand 14f.
 Elemente, chemische 31ff. 61 93ff.
 — Hauptgruppenelemente 61
 — Nebengruppenelemente 61
 — Wertigkeit 31ff. 93ff.
 Elemente, galvanische 116
 Energieniveau 15

F

- Fluor 50 125 133 135
 — Bindungsenergie 125 135
 — Dissoziationsenergie 50 133
 — Elektronenaffinität 50 133
 — Reaktivität 133
 Fluoratom 19 66
 Fluormolekül 63 125
 — Bindungsverhältnisse 63
 — Vergleich mit dem Chlormolekül 125
 Fluorwasserstoff 54 69 104 106 125
 — Auflösung in Wasser 104
 — Bindungsenergie 69
 — saure Eigenschaften 106
 — Synthese 125
 Fluorwasserstoffmolekül 54 66ff.
 — Assoziation 54 67
 — Bindungsverhältnisse 66ff.

G

- Gitterenergie 49f. 100f.
 Goldschmidt 53
 Graphit 135f. 175f.
 — Kristallstruktur 175f.
 — Reaktion mit Sauerstoff 135f.
 — Unterschiede zu Diamant 175f.

H

- Halogene 48ff. 124 **125ff.** 130f.
 — Darstellung 131
 — Elektronenaffinität 48ff.
 — physikalische Eigenschaften 124f.
 — Standard-Elektrodenpotentiale 132f.
 — Veränderungen der Reaktivität **125ff.** 130f.
 Halogenid-Ionen 131f.
 Halogenwasserstoffe 126ff.
 — Reaktionen mit Halogenen 127
 — reduzierende Eigenschaften 128
 — Synthese 126
 Halogenwasserstoffmoleküle 126f.
 Heitler 38f.
 Heß 50
 Hundtsche Regel 19
 Hybridisierung 33ff. 48
 Hybridorbitale 36f.
 Hydratisierung 102ff. 143f.
 Hydratisierungsenergie 100ff. 113 115
 Hydronium-Ion 30 103ff. 113f.
 — Dehydratisierung 113f.
 — Hydratisierung 103ff.
 — koordinative Bindung 30
 Hydroxid-Ionen 108f.

I

- Ionen 47 100ff.
 — Edelgaskonfiguration 47
 — Hydratisierungsenergie 100ff.
 Ionenbeziehung **46ff.** **75ff.** 78f.
 — Festigkeit 77
 — Vergleich mit Atombindung und Metallbindung 46 78f.
 Ionengitter **76** 89f.
 Ionenkristall 47 49ff.
 — Gitterenergie 49f.
 — Ionenradien 51f.
 — Koordination 52f.
 — Koordinationszahl 47 52
 Ionenverbindungen 48 53 96f.
 — Formeln 76 89 96
 — Kristallstruktur 53 76
 — Wertigkeit 96
 Ionisierungsenergie 47 50 112
 Ionisierungspotential 111 115

J

- Jod 83f.
 Jodwasserstoff 126ff.

K

- Kalzium 116 138f.
 — Reaktion mit Sauerstoff 138f.
 — Reaktion mit Säurelösungen 116
 Kalziumchlorid 76
 Kalziumhydroxid 143
 Kalziumoxid 138
 Karbonate 179
 Karbonat-Ionen 40 108 179
 — basische Eigenschaften 108
 — Bindungsverhältnisse 40 179
 — Strukturformeln 40
 Kationen 48 101
 Kekulé 93
 Kieselsäure 180f.
 Kohlendioxid 136 178ff.
 — Bildungsenthalpie 136
 — Reaktion mit Wasser 178
 — Vergleich mit Siliziumdioxid 179f.
 Kohlendioxidmolekül 69 178
 Kohlenmonoxid 41f. 177 178
 — Bildungsenthalpie 177
 — Verbrennung zu Kohlendioxid 178
 — Vergleich mit Stickstoff 41f.
 Kohlenmonoxidmolekül 41f. 70
 — Bindungsverhältnisse 41f. 70
 — Dipolmoment 42
 — Struktur 70
 Kohlensäure 178
 Kohlensäuremolekül 178
 Kohlenstoff 28 **175ff.**
 — Anregungsenergie 28 175
 — Modifikationen 175f.
 — Unterschiede zu Silizium 184
 — Vergleich mit Stickstoff 177
 Kohlenstoffatom 19 27f. 36f. 67
 — angeregter Zustand 28 67
 — Elektronenkonfiguration 19 27f.
 — Grundzustand 27
 — Hybridisierung 36f.
 Koordination 52 154
 Koordinationszahl **47** 52 96
 Kossel 94
 Kristalle 77f. 100
 — Metallkristalle 77f.
 — Salzkristalle 100
 Kristallgitter 48 76 **83ff.**
 — Atomgitter 89 91
 — Ionengitter 76 89 91
 — Metallgitter 85 91
 — Molekülgitter 83 89 91
 Kristallgittertypen 83ff. 91f.
 Kristallstruktur 88
 Kupfer 120
 Kupfer(II)-hydroxid 143
 Kupfer(II)-Ionen 120
 Kupfer(II)-sulfat 120

L

- Lithium 87f. 114
- Dissoziationsenergie 87f.
- Reaktivität 114
- Lithiumhydroxid 142f.
- Bildungsenthalpie 142f.
- London 38f.
- Loschmidt'sche Konstante 66
- Lösungsmittel 105ff.
- Dielektrizitätskonstanten 106
- Einfluß auf die Ionenbildung 105f.

M

- Madelung'sche Konstante 51
- Mendelejew, D. I. 111
- Metallbindung 77f.
- Vergleich mit der Atombindung und Ionenbeziehung 78f.
- Metalle 87 110ff. 115 116ff. 120ff. 139ff.
- elektrochemische Spannungsreihe 117f.
- Elektrodenpotential 117f.
- Ionisierungsenergie 115
- Leitfähigkeit 87
- Reaktion mit Salzlösungen 110ff. 117f. 120f.
- Reaktion mit Säurelösungen 110ff. 116 141
- Reaktion mit Wasser 140f.
- Reaktivität gegenüber Sauerstoff 139
- Reaktivität gegenüber Wasser 142
- Reaktivität gegenüber Wasserdampf 141f.
- reduzierende Eigenschaften 120ff.
- Sublimationsenergie 115
- Verdampfungsenthalpie 87
- Metallgitter 85ff. 91
- Metall-Ionen 120ff.
- Metaphosphorsäure 173
- Methanmolekül 36 67f.
- Modelle 10 60 73 76
- Aussagekraft 10 73
- Kristallgittermodelle 76
- Orbitalmodelle 60
- Modifikationen 155 163f. 175f.
- Molekül 25ff. 37 72f.
- Dipolmoment 25ff. 37
- Polarität 25ff. 73
- Strukturformeln 72f.
- Molekülgitter 89 90 134
- Molekülorbital-Methode 42ff. 64 70 134 172

N

- Natrium 49f. 116
- Ionisierungsenergie 49f.
- Reaktion mit Säurelösungen 116
- Sublimationsenergie 49f.
- Natriumchlorid 76 96 100f. 110
- Auflösung in Wasser 100f.
- Bindungsenergie der Ionen 110
- Gitterenergie 100f.
- Kristallstruktur 76 96
- Natriumfluorid 49f. 75f.
- Bildungsenthalpie 50
- Gitterenergie 49f.
- Kristallstruktur 75f.
- Natriumhydroxid 143
- Natrium-Ionen 100 110
- Neonatom 19ff.
- Neutralisation 108 109
- Nichtmetallatome 169f.
- Nichtmetalle 121 124 134ff. 157ff.
- der V. Hauptgruppe 157ff.
- der VI. Hauptgruppe 134ff.
- Nichtmetall-Ionen 122
- Nichtmetalloxide 144
- Nitrat-Ionen 32 174
- Bindungsverhältnisse 32
- Struktur 174

O

- Orbital 16ff. 23f. 44 64
- Anzahl der Elektronen 17
- Anzahl der Orbitale 18
- Atomorbitale 23 24
- Besetzung der Orbitale 19f. 59
- bindendes Orbital 44 64
- Molekülorbital 24 44
- lockerndes Orbital 44
- unbesetzte Orbital 28 48 71 96
- Valenzorbital 28 36 71
- Oxide 48 139 142ff.
- Bildungsenthalpien 139
- Kristallgitter 48
- Reaktion mit Wasser 142ff.
- Oxydation 98 122 150
- Oxydationsmittel 98 118 122 150
- Oxydationszahl 97f.

P

- Pauli-Prinzip 16 58
- Periodensystem der Elemente 61f. 80 82 88 95f. 171
- Anwachsen der Polarität der Bindung in Wasserstoffverbindungen der Elemente 80
- Anzahl der Elemente in den Perioden 61

Periodensystem der Elemente, Aufbauprinzip 61f.

- maximale Wertigkeit und maximale Anzahl von Außenelektronen 95f.
- Veränderung basischer und saurer Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der Elemente 171
- Veränderung der chemischen Bindung in den Elementen 82
- Veränderung der Kristallgittertypen in den Elementen 88
- Verstärkung der nichtmetallischen Eigenschaften der Elemente 80

Phosphat-Ionen 174

Phosphor 135 157ff.

- Allotropie 158 161f.
- Dissoziation 158
- Eigenschaften 157ff.
- Reaktion mit Sauerstoff 135
- roter Phosphor 162
- schwarzer Phosphor 161
- Vergleich mit Stickstoff 160ff.
- weißer Phosphor 158

Phosphormoleküle 158

Phosphorpentoxid 136 163ff. 171

- Bildung 164
- Bildungsenthalpie 136 164
- Modifikationen 163 171
- Molekülstruktur 164
- Unterschiede zu Distickstoffpentoxid 165

Phosphorsäure 172f.

Phosphorwasserstoff 163 170

Planck, Max 12

Polarität 25ff. 73 79

- der Bindung 73 79
- des Moleküls 25ff. 73

Potential 117ff.

Potentialdifferenz 117ff.

Q

Quantenzahlen 14ff. 42

- Atomquantenzahlen 42
 - Hauptquantenzahl 14
 - Magnetquantenzahl 15
 - Molekülquantenzahlen 42
 - Nebenquantenzahl 15
 - Spinquantenzahl 16
- ## Quarz 180

R

Reaktionsenthalpie 114

Redoxreaktionen 98 118ff.

Reduktion 98 122 150

Reduktionsmittel 98 118 122 150

S

Salpetersäure 103 172f.

- Auflösung in Wasser 103
- oxydierende Eigenschaften 173
- Salpetersäuremolekül 31 172
- Sauerstoff 41 132 134ff. 145ff.
- Bindungsenergie 135 147
- chemische Eigenschaften 41 135ff. 139 145
- paramagnetische Eigenschaften 134
- physikalische Eigenschaften 134
- Reaktivität 145
- Standard-Elektrodenpotential 132
- Vergleich mit Schwefel und Chlor 146 149

Sauerstoffatom 19 41 48 157

— Elektronenkonfiguration 19 41 157

— sp^3 -Hybridisierung 48

Sauerstoffmolekül 41 63 134f.

Säure-Base-Theorie nach Brönsted 108

Säuren 104 107f. 141

- Aktivität 141
- als Protonendonatoren 108
- Auflösung in Wasser 104
- Dissoziation 107

Schwefel 135 145ff.

- Bindungsenergie 147
- Eigenschaften 146f.
- Reaktion mit Sauerstoff 135
- Reaktivität 145
- rhombischer Schwefel 147
- Vergleich mit Sauerstoff und Chlor 146 149

Schwefelatom 28 146 153

— angeregter Zustand 28 153

— Elektronenkonfiguration 146 153

Schwefeldioxid 136 154f.

- Bildungsenthalpie 136
- Eigenschaften 154f.
- Oxydation 154f.

Schwefeldioxidmolekül 153f.

Schwefelmoleküle 147

Schwefelsäure 103f. 156

Schwefelsäuremoleküle 156f.

Schwefeltrioxid 155f.

Schwefeltrioxidmolekül 155

Schwefelwasserstoff 145 151ff.

- Bildungsenthalpie 145
- Darstellung 152
- Eigenschaften 151ff.
- Vergleich mit Chlorwasserstoff und Wasser 151

Silber-Ionen 101

Silikate 180f.

Silikat-Ionen 181f.

Silizium 180 184

- reduzierende Eigenschaften 180
- Unterschiede zum Kohlenstoff 184
- Siliziumatom 179

Siliziumdioxid 179f.
 — Bildungsenthalpie 137 180
 — Bindungsenergie 180
 — Vergleich mit Kohlendioxid 179f.
 Siliziumwasserstoffe 182f.
 Spannungsreihe, elektrochemische 110 118
 133
 Standard-Elektrodenpotentiale 117 132
 Standardwasserstoffelektrode 117
 Stickstoff 50 98 112 115 157ff. 177
 — Eigenschaften 157ff.
 — Oxydationszahl 98
 — Sublimationsenergie 50 112 115
 — Vergleich mit Kohlenmonoxid 42
 — Vergleich mit Kohlenstoff 177
 — Vergleich mit Phosphor 160ff.
 Stickstoffatom 19 64
 Stickstoffmolekül 35 45 63f. 70 158f.
 — Beschreibung durch die Molekülorbital-
 Methode 45
 — Bindungsverhältnisse 35 63ff.
 — Stabilität 158f.
 — Struktur 70
 Stickstoffmonoxid 160
 Stickstofftrifluoridmolekül 37
 Stoffe 27 85 90ff. 111 134
 — elementare Stoffe 111 134
 — Klassifizierung nach der Bindungsart 92
 — Klassifizierung nach Kristallgittertypen
 93
 — Kristallstruktur 83
 — mit Atombindung 90
 — mit Atomgitter 92
 — mit Ionenbeziehung 87 90
 — mit Ionengitter 90
 — mit Metallbindung 85 91 97
 — mit Metallgitter 91
 — mit Molekülgitter 91
 — mit polaren Molekülen 27
 — mit unpolaren Molekülen 27
 — Struktur 89
 Sublimationsenergie 50 112 115
 Sulfat-Ion 157

T

Tellur 152f.
 Tellurdioxid 153f.
 Tellurwasserstoff 152f.

V

Valenz-Bindungs-Methode 38ff. 64 70 96
 Valenzwinkel 34ff.

W

Wasser 54 69 105 140ff.
 — amphotere Eigenschaften 105
 — Bildungsenthalpie 140 145
 — Bindungsenergie 69
 — Dichteanomalie 54
 — oxydierende Eigenschaften 140f.
 — reduzierende Eigenschaften 140 142
 — Vergleich mit Chlorwasserstoff und
 Schwefelwasserstoff 151
 Wassermolekül 34 36 54f. 67ff.
 — Assoziation 54f.
 — Bindungsverhältnisse 34 36 67ff.
 — Valenzwinkel 34 36
 Wasserstoff 114
 Wasserstoffatom 18 66
 Wasserstoffbrückenbindung 53ff. 101
 Wasserstoff-Ionen 102
 Wasserstoffmolekül 23f. 38f. 42ff. 63f.
 — Bindungsverhältnisse 23f. 63f.
 — quantenmechanische Berechnung 38f.
 — Wellenfunktionen 42ff.
 Wertigkeit 93ff.
 — Entwicklung des Begriffs 94
 — Erläuterung auf der Grundlage der
 Elektronenkonfiguration der Atome
 93ff.
 — Wertigkeit und Oxydationszahl 98
 — Wesen 95

Z

Zinkhydroxid 109
 Zinkoxid 138f.
 Zyanid-Ion 108