

Allgemeine Grundlagen der anorganischen Chemie

Elektronenspektren

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \begin{array}{l} h: \text{Planck'sches Wirkungsquantum} \quad \nu: \text{Frequenz des Lichtes} \\ \lambda: \text{Wellenlänge} \quad c = \text{Lichtgeschwindigkeit} \end{array}$$

$$1 / \lambda = \text{Wellenzahl} = R_H = \text{Rydbergkonstante} = 109.677,6 \text{ cm}^{-1} \quad R_H = (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\text{Bohrtheorie: } h \cdot \nu = E_2 - E_1 = (m \cdot e^4) / (8 \cdot \epsilon_0 \cdot h^2) \cdot (1/n_2^2 - 1/n_1^2)$$

Nach Bohr's Theorie konnte man die als Lichtquant abgestrahlte Energie berechnen, wenn ein Elektron von der Schale $n_2 \rightarrow n_1$ herabfällt und die Energie $E_2 - E_1$ verliert.

Heisenberg'sche Unschärferelation

Sie besagt, dass es grundsätzlich unmöglich ist, von einem Objekt gleichzeitig den genauen Aufenthaltsort und den Impuls zu bestimmen. Bei der Bestimmung von beidem ist die Ungenauigkeit (Unschärfe) der Ortsbestimmung (Δx) mit der Unschärfe des Impulses, $\Delta(mv)$, verknüpft:

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq h/4\pi$$

Wellenfunktion

$\Psi^2 dx dy dz = \Psi^2 dV$ ist die Wahrscheinlichkeit ein e^- in einem bestimmten Raum dV zu finden

Quantenzahlen

Hauptquantenzahl: n Schale K,L,M...

Nebenquantenzahl: l Quantenzustände s, p, d... $l = n - 1$

Magnetquantenzahl: m_l Orientierung des Bahndrehimpulses $m_l = -l, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, l$

Spinquantenzahl: m_s o. s Eigendrehung der Elektronen $m_s = +1/2$ oder $-1/2$

Elektronenkonfiguration

Angabe wieviel Elektronen sich bei einem Element in welchen Orbital aufhalten. Beispiel:



Die Unregelmäßigkeit von Vanadium nach Chrom liegt daran, dass eine halb besetzte oder auch vollständig besetzte (Ni→Cu) d-Unterschale energetisch besonders günstig ist. Auch bei dem Element Lanthan gibt es eine Unregelmäßigkeit, denn es besitzt schon ein 5d-Elektron, obwohl das 4f-Niveau besetzt werden sollte: $[\text{Xe}]6s^2 5d^1$. Die Energieniveaus vom d- und f-Orbital sind sehr ähnlich, deshalb gibt es (nicht nur diese) Unregelmäßigkeiten.

Auch die Unregelmäßigkeiten bei der Ionisierungsenthalpie (nötige Energie bei $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$) oder der Elektronenaffinität (frei werdende Energie bei $\text{F} + e^- \rightarrow \text{F}^-$) können auf die Konfigurationen zurückgeführt werden.

Kovalente Bindungen

1. Oktettregel

Atome bilden unter Verlust, Aufnahme oder gemeinsamen Besitz von Elektronen Bindungen aus, um die Elektronenkonfiguration von Edelgasen zu erreichen. (Gültig für Hauptgruppe)

2. Formalladung

Hohe Formalladung (Teilladung) sind zu vermeiden. Möglichst im Bereich von -1 bis $+1$. Und keine gleiche Ladung an benachbarten Atomen.

Valence Shell Electron Pair Repulsion Model (VSEPR-Model); Valenzelektronenpaarabstoßung

1. Regel

In der Valenzschale eines Atoms ordnen sich die Elektronenpaare bevorzugt so an, dass ihr gegenseitiger Abstand maximal wird.

2. Regel

Ein nicht bindendes (freies) Elektronenpaar bleibt stereochemisch aktiv; es beansprucht mehr Platz als ein bindendes.

3. Regel

Die Raumerfüllung eines bindenden Elektronenpaares nimmt mit steigender Elektronegativität der Substituenten ab. Beispiel: in NH_3 $\angle\text{H-N-H}$: $107,3^\circ$ und in NF_3 $\angle\text{F-N-F}$: $102,1^\circ$

4. Regel

Die beiden Elektronenpaare einer Doppelbindung bzw. die drei Paare einer Dreifachbindung beanspruchen mehr Platz als das Elektronenpaar einer Einfachbindung.

Beispiel: in F_2CO $\angle\text{F-C-F}$: 108° und $\angle\text{F-C-O}$: 126°

Linear:



Auch: $\text{HgX}_2, \text{CdX}_2, \text{ZnX}_2$

denn: Be: $2 e^-$

$2\text{Cl}: 2 e^- = 4 e^-$ sind 2 Elektronenpaare (EP)



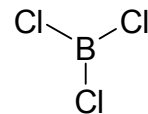
Gleichseitiges Dreieck:



Auch: GaI_3

denn: B: $3 e^-$

$3\text{Cl}: 3 e^- = 6 e^-$ sind 3 EP



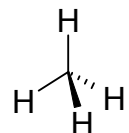
Tetraedrisch:



Auch: $\text{SiX}_4, \text{GeX}_4, \text{NX}_4^+$

denn: C: $4 e^-$

$4\text{H}: 4 e^- = 8 e^-$ sind 4 EP



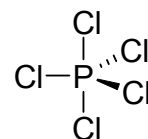
Trigonale Bipyramide:



Auch: $\text{PF}_5, \text{PCl}_3\text{F}_2, \text{SbCl}_5$

denn: P: $5 e^-$

$5\text{Cl}: 5 e^- = 10 e^-$ sind 5 EP



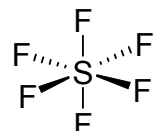
Oktaedrisch:



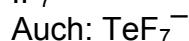
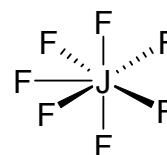
Auch: $\text{SeF}_6, \text{TeF}_6, \text{PCl}_6^-$
 $\text{SiF}_6^{2-}, \text{Te}(\text{OH})_6$

denn: S: $6 e^-$

$6\text{F}: 6 e^- = 12 e^-$ sind 6 EP



Pentagonale Bipyramide:

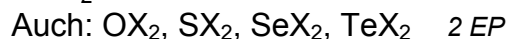

 denn: I: $7 e^-$
 $7\text{F}: 7 e^- = 14 e^-$ sind 7 EP


Abweichende Strukturen:

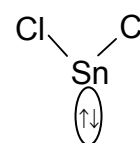
V-förmig:


mit einem freien EP

eigentlich gleichseitiges Dreieck


 2 EP

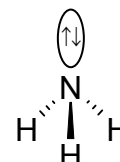
eigentlich tetraedisch



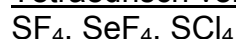
Trigonale Pyramide:

 $\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+, \text{PX}_3, \text{AsX}_3, \text{SbX}_3, \text{P}_4\text{O}_6$
 1 EP

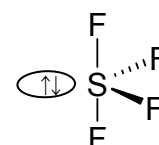
eigentlich tetraedisch



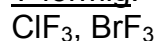
Tetraedrisch verzerrt:


 1 EP

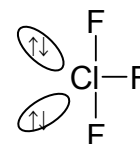
eigentlich trigonale Bipyramide



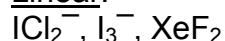
T-förmig:


 2 EP

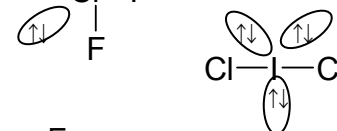
eigentlich trigonale Bipyramide



Linear:


 3 EP

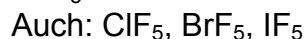
eigentlich trigonale Bipyramide



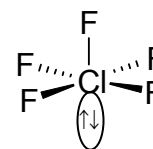
quadratische Pyramide:



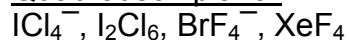
eigentlich trigonale Bipyramide


 1 EP

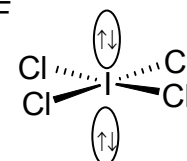
eigentlich oktaedrisch



Quadratisch planar:


 2 EP

eigentlich oktaedrisch

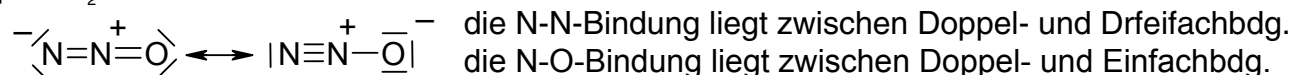

 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3$ die Winkel werden immer kleiner

Bei Ammoniak entstehen vier sp^3 -Hybride die zu den Wasserstoffatomen die Bindungen ausbilden. Das freie Elektronenpaar liegt in dem vierten Hybrid. Bei den anderen Verbindungen nimmt die Tendenz zur Hybridisierung ab und der Winkel wird nahe 90° . Bei den Verbindungen von den Elementen der Sauerstoffgruppe mit Wasserstoff kann man ähnliches beobachten.

Valence Bond Method

Durch Mesomerie (Resonanz) kommt man manchen experimentell bestimmten Werten von Bindungslängen und -Energien am nächsten.

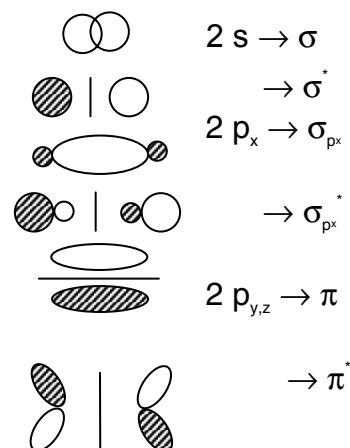
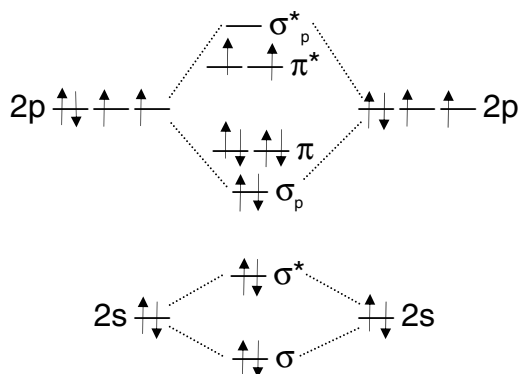
Beispiel: N_2O



Hybridisierung

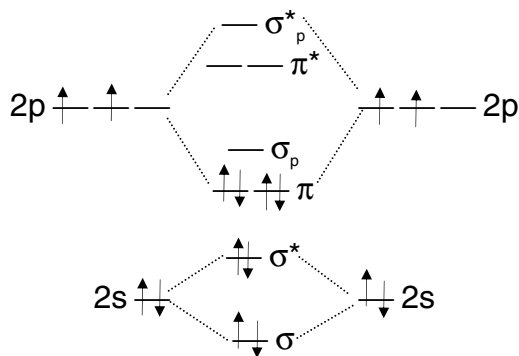
Das sp-Hybrid entsteht aus einem s-Orbital und p_x-Orbital. Es ist größer als das vorherige p_x-Orbital, hat aber die gleiche Orientierung. Die p_y- und p_z-Orbitale bleiben wie sie sind. Jetzt kann z.B. eine Dreifachbindung wie bei Ethin ausgebildet werden. Es handelt sich dabei um eine Überlappung der sp-Hybridorbitale (σ-Bindung) und zwei π-Bindungen der p-Orbitale. Bei der sp²-Hybridisierung bilden sich drei große sp²-Hybridorbitale in der x-y-Ebene aus dem s- und den p_x- und p_y-Orbitalen. Das p_z-Orbital verbleibt wie es ist. Bei der sp³-Hybridisierung liegen die vier Orbitale wie bei Methan tetraedrisch angeordnet.

Molekülorbitale



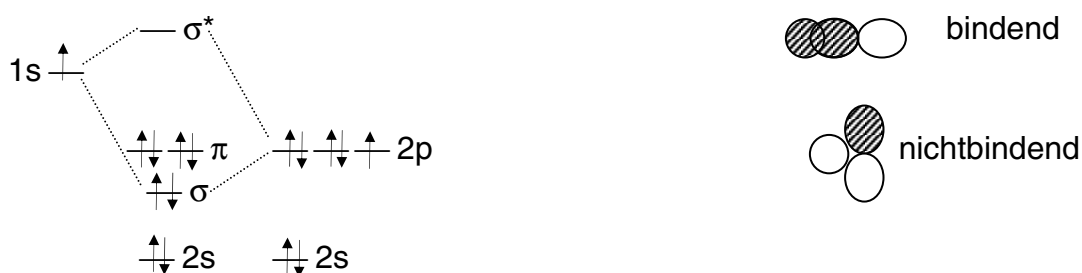
Bindungsordnung (BO) = 4_(bzw.5) bindende EP – 2_(bzw.3) antibindende EP = 2
(in (..) Anzahl mit 1s-Orbital)

Obiges Schema gilt nur für O₂ und F₂, denn bei z.B. Li₂, B₂, C₂ und N₂ ist die Energiedifferenz zwischen 2s und 2p niedriger und die π-Bindung ist energetisch günstiger:



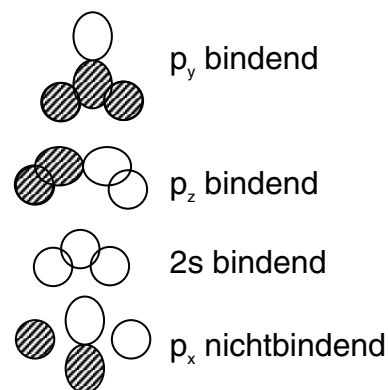
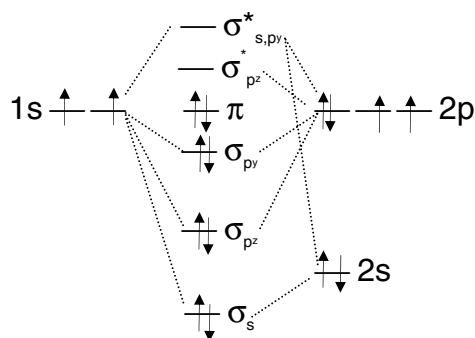
Bei zwei verschiedenen Atomen im Molekül leistet das elektroneγαivere Atom den größeren Beitrag zur bindenden Molekülorbital. Das andere den größeren Beitrag zum antibindenden:

HF



Das σ-Orbital ist das einzig bindende. 2s und π sind nichtbindend. Die BO = 1.

H₂O



Die Orbitale müssen in der gewinkelten Anordnung von H₂O betrachtet werden, dann entstehen drei bindende Orbitale (+ antibindende) und ein nichtbindendes. Die BO = 2.

Dipolmoment

Dipolmoleküle wie Fluorwasserstoff oder Ammoniak besitzen ein messbares Dipolmoment (p). Moleküle wie BF₃ zählt nicht zu den Dipolen, weil hier die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen. Der Dipolmoment berechnet sich aus dem Betrag der Ladung $+xe$ bzw. $-xe$ des Dipols und dem Abstand (d) der Ladungen, Bindungslänge:

$$p = |xe| \cdot d$$

Struktur der Metalle

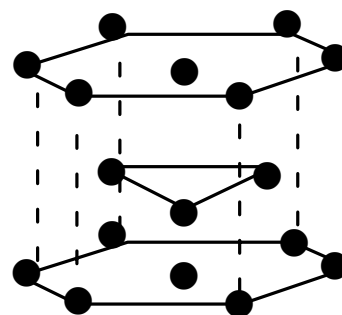
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

rot = Nichtmetalle
 grün = Halbmertalle
 schwarz = Metalle
 Zinn ist im Grenzbereich und liegt als beides vor, d.h. Metall und Halbmetall

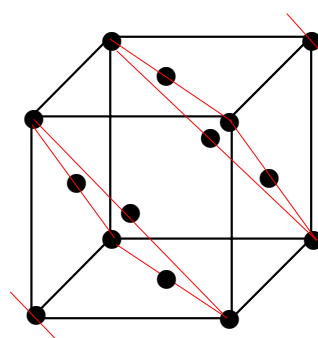
Die Metallkristalle bestehen aus positiven Ionen in einem See von beweglichen Elektronen. Die physikalischen Eigenschaften sind hohe Schmelzpunkte, Verformbarkeit und elektrische Leitfähigkeit.

Man kann auf zwei Arten Kugel übereinander packen:

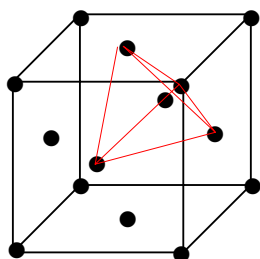
Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp = hexagonal-closed-packed):
 Schicht B liegt auf A um eine Kugelschicht versetzt; die dritte Schicht ist wieder gleich.



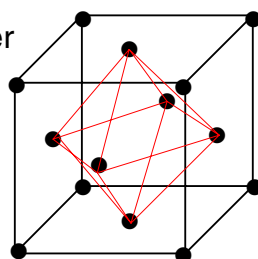
Kubisch dichteste Kugelpackung (KP) (fcc = face centred cubic):
 Schicht B wie oben; die dritte ist jetzt aber noch einmal verdreht auf Schicht B und erst die vierte Schicht ist wie die erste. Die kubisch dichteste Kugelpackung ist flächenzentrierte.



Die dichtesten Kugelpackungen haben beide eine Raumerfüllung von 74 %. Die Koordinationszahl ist jeweils 12. Um eine Kugel liegen in der Ebene 6 und darüber und darunter jeweils 3. Sowohl bei der kubisch dichtesten als auch bei der hexagonal dichtesten KP gibt es zwei Sorten von Lücken. Die Tetraederlücken, die doppelt so oft vorkommen wie die aufspannenden Atome und die Oktaederlücken, die genauso oft vorkommen.

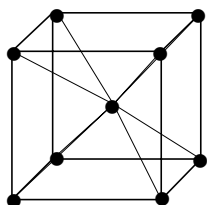


an jeder Ecke, also 8 Tetraeder im Vergleich zu 4 Atomen die im Schnitt zum Würfel gehören; 8 Eckatome zu jeweils 8 Würfeln und 6 Seitenatome zu jeweils zwei Würfeln sind 4

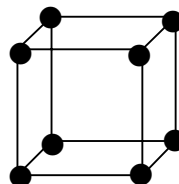


im Zentrum eine und an den Kanten, die zu 1/4 zum Würfel gehören, also 4 Oktaeder im Vergleich zu 4 vier Atomen im Schnitt im Würfel

Die kubisch-raumzentriert und die kubisch-primitive Kugelpackung sind nicht die dichtesten Packungen. Sie haben eine Raumerfüllung von 68 bzw. 52 %. Die raumzentrierte Struktur hat eine KZ von 8+6 (8 im Würfel; 6 in den Zentren der umgebenen Würfel) und die primitive von 6.



body centred cubic (bcc)



cubic-primitiv

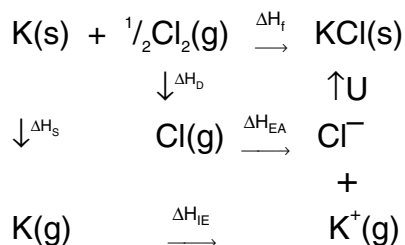
Strukturtypen im PSE

Li	Be													
Na	Mg											Al		
K	Ca	Cs	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Ot	Au	Hg*	Tl	Pb	

bcc (auch W-Typ), hcp (auch Mg-Typ), fcc (auch Cu-Typ), eigener Typ *cubic-primitiv

Gitterenergie

Born-Haberscher-Kreisprozess am Beispiel KCl



$$U = \Delta H_f - \Delta H_{EA} - \Delta H_D - \Delta H_S - \Delta H_I$$

Abstoßungsenergie

$$E_A = B / r^n \quad B = \text{Konstante}$$

n = Born'scher Abstoßungsexponent
(5 – 12; tabelliert)

$$U = - [N_A \cdot |q^+| \cdot |q^-| \cdot e^2 A] / 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0 \cdot (1 - 1/n)$$

ΔH_f = Bildungswärme aus den Elementen

ΔH_s = Sublimationswärme

ΔH_D = Dissoziationswärme

ΔH_{EA} = Elektronenaffinität

ΔH_{IE} = Ionisierungsenergie

Gase

Avogadro'sches Gesetz

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthalten gleiche Volumina von Gasen immer gleiche Zahl von Teilchen. 1 mol eines Gases sind $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen = 22,4 L bei 0°C und 1013 hPa

Zustandsgleichung idealer Gase

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad R = \text{univ. Gaskonst.} = 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol} = 8,31 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K} = 8,31 \text{ kPa}\cdot\text{l}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

$$p \cdot V = N_A \cdot \frac{2}{3} \cdot \bar{E}_{\text{kin}} \quad \text{so kann man die mittlere kinetische Energie der Teilchen berechnen}$$

Ideale Gase sind punktförmige Teilchen, die unendlich weit voneinander entfernt sind und keine Wechselwirkung zueinander haben.

Reale Gase haben ein Eigenvolumen, besitzen intermolekulare Wechselwirkungen und lassen sich verflüssigen (durch Temperaturerniedrigung).

Lösung

Hydratationswärme (Solvatationswärme) > Gitterenergie = Stoff löst sich

Eine Lösung erniedrigt den Dampfdruck, dadurch steigt der Siedepunkt.

$$\text{Osmotischer Druck } \pi = m / (M \cdot V) \cdot R \cdot T$$

Dispersionskräfte (van-der-Waals-Kräfte) sind induzierte Dipol-Wechselwirkungen

Wasserstoffbrückenbindung $\text{N-H}\cdots\text{N} < \text{O-H}\cdots\text{O} < \text{F-H}\cdots\text{F}$

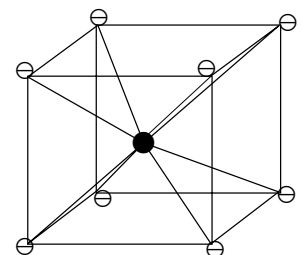
Ionen-Kristallstrukturen

Ein Ionenkristall besteht aus positiven und negativen geladenen Ionen, die durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Die physikalischen Eigenschaften sind hoher Schmelzpunkt und elektrisch isolierend. Die Kristalle sind hart und spröde.

Die verschiedenen Strukturtypen haben unterschiedliche Koordinationszahlen, d.h. sie können auf unterschiedliche Weise andere Ionen einlagern. Dazu gehört ein Mindestradienverhältnis, das zwischen dem Kation und Anion gegeben sein muss, damit der Kristall stabil ist. Denn wenn z.B. das eingelagerte Kation beim Cäsiumchlorid-Typ so klein ist, dass das Radienverhältnis $r_{\text{K}^+}/r_{\text{A}^-}$ kleiner als 0,732 wird, gibt es keinen ausreichenden Kontakt mehr zwischen Kationen und Anionen.

Cäsiumchlorid-Struktur: CsCl, CsBr, CsI, NH₄Cl, NH₄Br, TlCl, TlBr, TlI
keine dichteste KP

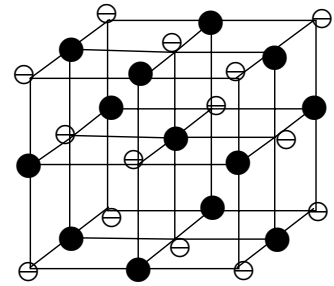
Jedes Kation ● ist von 8 Anionen umgeben und jedes Anion ⊖ von 8 Kationen. Jeweils Würfelförmig.
Das Mindestradienverhältnis: 0,732.



Allgemeine Grundlagen

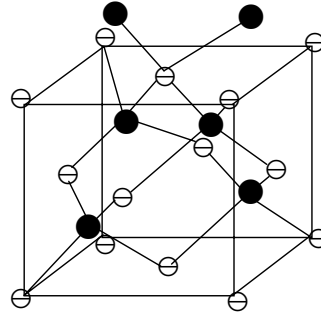
Natriumchlorid-Struktur: NaCl, Halogenide von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ,
Oxide und Sulfide von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
 Ba^{2+} , Ni^{2+} ; AgF, AgCl, AgBr, NH_4I

Jedes Kation \bullet ist von 6 Anionen umgeben
und jedes Anion \ominus von 6 Kationen.
Jeweils oktaedrisch.
Das Mindestradienverhältnis: 0,414.



Zinkblende: ZnS, BeS, ZnSe, ZnTe, BeSe,
BeTe, CuCl, CuBr, CuI, AgI
Wurzit: ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, BeO, AgI, CdS

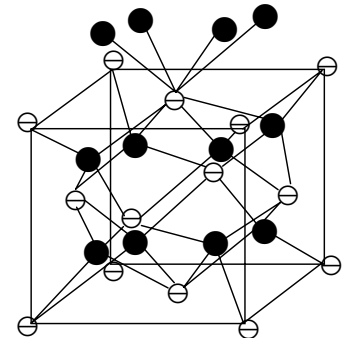
Jedes Kation \bullet ist von 4 Anionen
umgeben und jedes Anion \ominus
von 4 Kationen. Jeweils tetraedrisch.
Wurzit hat eine andere Schichtung.
Das Mindestradienverhältnis: 0,225.



Fluorit-Struktur: CaF_2 , BaF_2 , BaCl_2 , SrF_2 , SrCl_2 , PbF_2 , CdF_2 , UO_2

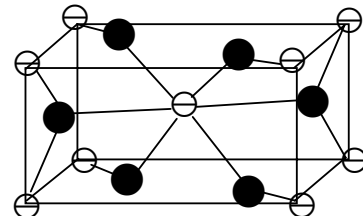
Antifluorit: Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O

Jedes Kation \ominus ist von 8 Anionen würfelförmig umgeben
und jedes Anion \bullet von 4 Kationen tetraedrisch umgeben.
Bei Antifluorit sind Kationen und Anionen vertauscht.
Das Mindestradienverhältnis: $0,732 = r_{\text{A}^-}/r_{\text{K}^+}$
Bei Antifluorit: 0,225.



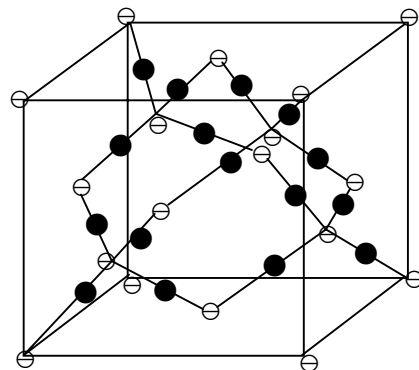
Rutil-Struktur: TiO_2 , MgF_2 , MgH_2 , CaCl_2 , CaBr_2 , MnF_2 ,
 FeF_2 , PbO_2 , ZnF_2 , CoF_2 , NiF_2 , SnO_2 ,
 WO_2 , VO_2 , CrO_2 , MnO_2 , GeO_2

Jedes Kation \ominus ist von 6 Anionen in Form
eines verzerrten Oktaeders umgeben
und jedes Anion \bullet von 3 Kationen in Form eines
nahezu gleichseitigen Dreiecks.
Mindestradienverhältnis: $0,414 = r_{\text{A}^-}/r_{\text{K}^+}$



Cristobalit-Struktur: BeF_2

Jedes Kation \ominus ist von 4 Anionen
tetraedrisch umgeben
und jedes Anion \bullet von 2 Kationen
linear koordiniert.
Mindestradienverhältnis: $0,225 = r_{\text{A}^-}/r_{\text{K}^+}$



Atomkristalle, Molekülkristalle

Im Gegensatz zum Ionenkristall sind bei dem Atomkristall die Gitterbausteine (Atome) durch kovalente Bindungen verknüpft. SiO₂, z.B. kristallisiert in der als Cristobalit aus, wobei die Si-Atome sp³-hybrdisiert sind und tetraedrisch vier O-Atome kovalent binden. Bei unpolaren Moleküle wird der Kristall durch London-Anziehung zusammengehalten. Bei polaren kommen noch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hinzu, deshalb ist der Schmelzpunkt bei Strukturen aus polaren Verbindungen höher. Dennoch sind allgemein die Molekülkristalle weich und haben einen niedrigeren Schmelzpunkt als bei Ionenkristallen. Außerdem sind es Isolatoren.

In der Zinkblendestruktur (s.o.) kristallisieren folgende Moleküle aus:

SiC, BN, BP, BAs, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb

In der Wurzitstruktur, die der Zinkblende sehr ähnlich ist (unterscheiden sich nur in der Schichtabfolge), kristallisieren diese Verbindungen aus:

SiC, AlN, GaN, InN, MgTe, MnS

In der Nickelaresenid-Struktur kristallisieren AB-Verbindungen der Übergangsmetalle mit Nichtmetallen aus:

Ti(S, Se, Te), V(S, Se, Te, P), Cr(S, Se, Te, Sb), Mn(Te, As, Sb, Bi), Fe(S, Se, Te, Sb, Sn), Co(S, Se, Te, Sb), Ni(S, Se, Te, As, Sb, Sn), Pd(Te, Sb, Sn), Pt(Sb, Bi, Sn)

Die Cadmiumiodid und Cadmiumchlorid-Struktur unterscheiden sich lediglich in der Schichtabfolge. Die erste ist so aufgebaut, dass Schichtpakete genau übereinander liegen. Bei der letzteren sind die Schichten gegeneinander verschoben, so dass erst die vierte wieder mit der ersten identisch ist.

Verbindungen AB₂ kristallisieren wie folgt aus:

Atom B	in CdI ₂ , Atom A	in CdCl ₂ , Atom A
Cl		Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd
Br	Mg, Mn, Fe, Co	Ni, Zn, Cd
I	Mg, Ca, Tl, Pb, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Cd	Ni
S	Sn, Ti, Zr, Pt	
Se	Ti, Zr	Ta
Te	Ti, Pt	