

# Festkörper- und Materialchemie

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta  
*Anorganische Photoaktive Materialien*  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

04.12.2025



[www.photoaktivematerialien.hhu.de](http://www.photoaktivematerialien.hhu.de)



[markus.suta@hhu.de](mailto:markus.suta@hhu.de)



[@markussuta.bsky.social](https://www.bsky.social/markussuta)

Lernziel für heute:

- Ionische Bindung
- Kovalente Bindung
- Nächste Woche:
  - Metallische Bindung
  - Halbleiter & Isolatoren

# Wiederholung: Diamant vs. Zinkblende

Aristotyp

$Fd\bar{3}m$   
 $F 4_1/d\bar{3}2/m$

Diamant

translationen-  
gleiche Unter-  
gruppe vom  
Index 2

$t_2$

$F\bar{4}3m$

Hettotyp

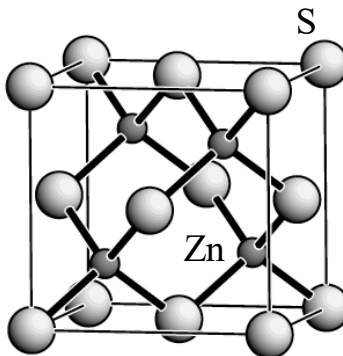
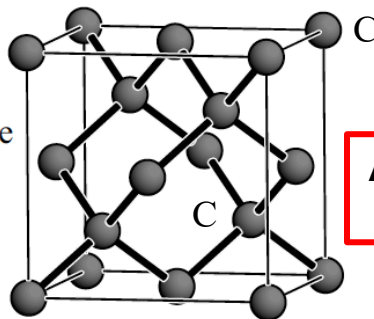
Zinkblende

Element

C: 8a	← Wyckoff-Symbol
$\bar{4}3m$	← Punktlagensymmetrie
0	← x
0	← y
0	← z

Aufspaltung der Lagen

S: 4a	Zn: 4c
$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$



**Aristotyp:** Stamm-Strukturtyp, aus dem sich andere Typen ableiten lassen

*hier: Variation im Atommuster*

**Hettotyp:** Aus Aristotyp abgeleiteter Strukturtyp

Der sog. **Satz von Hermann** gewährleistet, dass Symmetrie nur **translationengleich** oder **klassengleich** abgebaut wird!

**Translationengleicher Übergang t: Bravais-Gitter** und Elementarzelle bleiben prinzipiell erstmal **erhalten**, lediglich die Ordnung der Kristallklasse wird abgebaut, Klasse ändert sich!

**Klassengleicher Übergang k: Kristallklasse** bleibt **erhalten**, aber Translationsgitter wird abgebaut

**(Spezialfall) Isomorpher Übergang i:** Spezialfall eines klassengleichen Übergangs, bei dem jedoch auch das Translationsgitter prinzipiell erhalten (jedoch durchaus vergrößert) bleibt: Raumgruppentyp des Aristotyps und Hettotyps sind hierbei gleich!!

# Wiederholung: Klassengleicher Übergang NaCl vs. NbO

$Fm\bar{3}m$   
 $F4/m\bar{3}2/m$

NaCl

k4

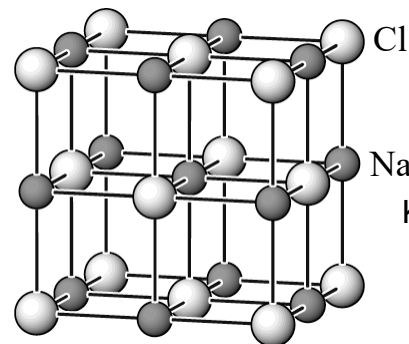
$P4/m\bar{3}2/m$

NbO

$Pm\bar{3}m$

Na: 4a	Cl: 4b
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

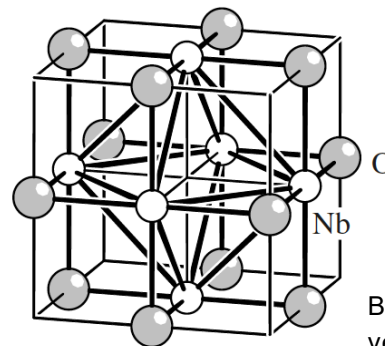
$\square : 1a$	Nb: 3c	$\square : 1b$	O: 3d
$m\bar{3}m$	4/mmm	$m\bar{3}m$	4/mmm
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$



Kubisch flächenzentriertes Gitter:

Z = 4

x 1/4



Kubisch primitives Gitter:

Z = 1

Beachten Sie: Ursprungsverschiebung und vergrößerte Zelldarstellung!!

# Wiederholung: Isomorpher Übergang $\text{TiO}_2$ vs. $\text{CoSb}_2\text{O}_6$

$P4_2/m 2_1/n 2/m$

$\text{TiO}_2$  (Rutil)

Isomorph, da beide Verbindungen im gleichen Raumgruppentyp kristallisieren  
Index 3, da sich die c-Achse verdreifacht

$i3$   
 $a, b, 3c$

$P4_2/m 2_1/n 2/m$

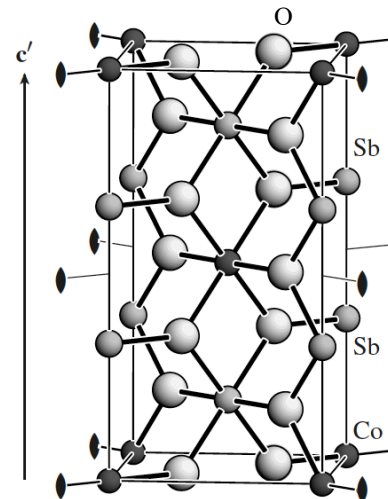
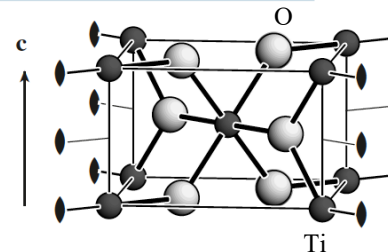
$\text{CoSb}_2\text{O}_6$  (Trirutil)

Ti: $2a$	O: $4f$
$mmm$	$m2m$
0	0,305
0	$x$
0	0

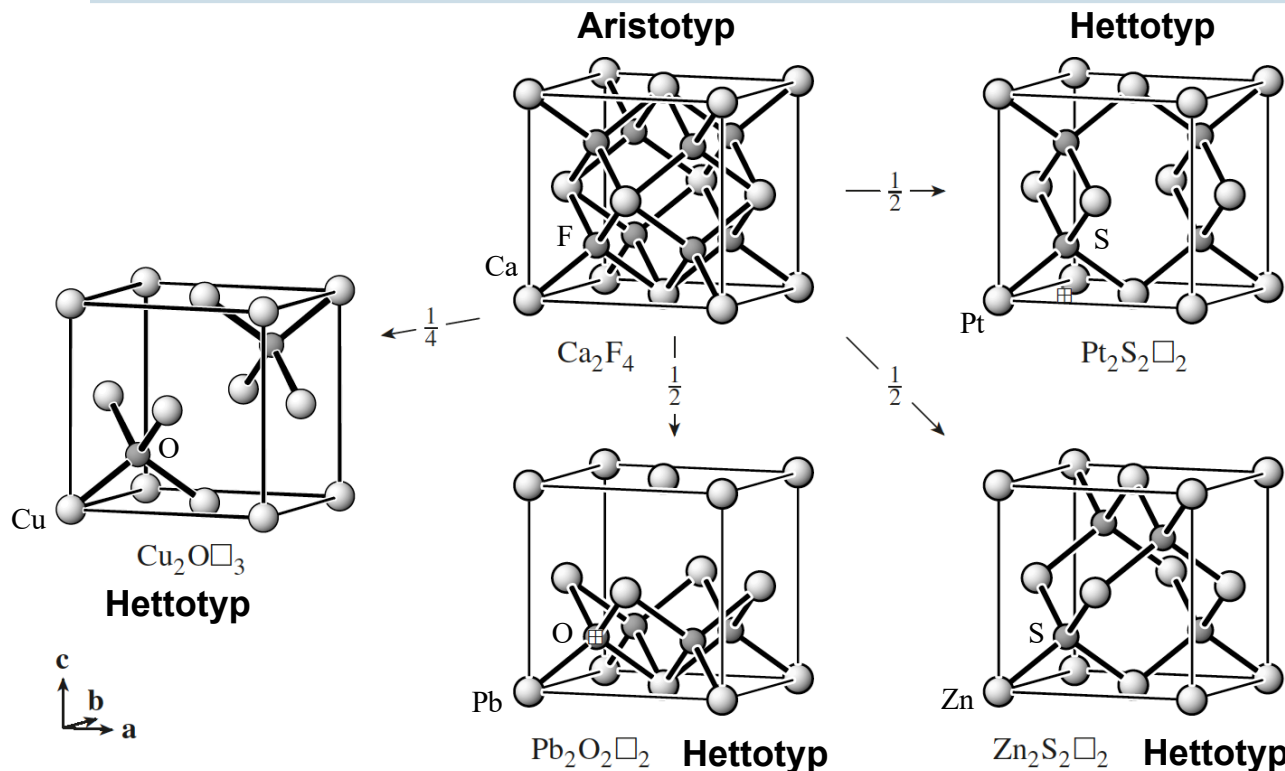
$x, y, \frac{1}{3}z; \pm(0, 0, \frac{1}{3})$

Co: $2a$	Sb: $4e$	O: $4f$	O: $8j$
$mmm$	$m2m$	$m2m$	$..m$
0	0	0,308	0,303
0	0	$x$	$x$
0	0,336	0	0,326

Multiplizitäten:  $3 \times 2 = 2 + 4$       Multiplizitäten:  $3 \times 4 = 4 + 8$



# Wiederholung: Abgeleitete Strukturtypen aus $\text{CaF}_2$



Variation in Besetzungsmuster  
der Tetraederlücken!

Unter Druck erhöht sich die Dichte → Koordinationszahl sollte also irgendwann ansteigen!

Konsequenzen:

**Druck-Koordinations-Regel:** Unter **hohem Druck** finden Phasenumwandlungen zu solchen Strukturtypen statt, in denen die **Koordinationszahl** einer der Bindungspartner und damit auch die **Dichte** der Struktur **erhöht** sind!

**Druck-Bindungslängen-Paradox:** Aufgrund des Anstiegs der Koordinationszahl steigt auch im allgemeinen die Bindungslänge zwischen Kation und Anion unter Druck, wenn eine Phasenumwandlung stattfindet.

**Anmerkung:** Zunächst schrumpfen natürlich das Volumen der Elementarzelle und die Bindungslängen zwischen Kationen und Anionen! Erst, wenn eine Phasenumwandlung stattfindet, wird eine Struktur ausgebildet, in der Koordinationszahlen und Bindungslängen wieder erhöht sind, um so den Druck etwas „auszugleichen“.

**Beispiele:**

- $\text{SiO}_2$  – Normalbedingungen: Quarz ( $\text{KZ}(\text{Si}) = 4$ ), unter hohem Druck: Stishovit ( $\text{KZ}(\text{Si}) = 6$ )
- $\text{CaCO}_3$  – Normalbedingungen: Calcit-Typ ( $\text{KZ}(\text{Ca}) = 6$ ), unter hohem Druck: Aragonit-Typ ( $\text{KZ}(\text{Ca}) = 8$ )



Mit steigender Temperatur wird eine Struktur dynamischer („lockerer“), alles schwingt mehr!

→ Koordinationszahl sollte bei hohen Temperaturen abnehmen!

Zusätzlich: Durch die Bedeutung der Schwingungen “schmiert” die Struktur mehr aus und wird symmetrischer!  
Die Dichte nimmt dann erwartungsgemäß ab!

Konsequenz:

**Goldschmidt-Regel:** Bei hohen Temperaturen finden Phasenumwandlungen zu solchen Strukturtypen statt, in denen die **Koordinationszahl gleich bleibt oder erniedrigt ist** und eine **symmetrischere Struktur** ausgebildet wird!

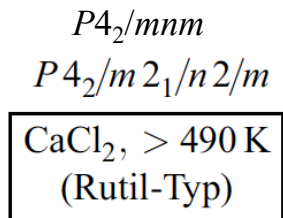
**Beispiel:**

- $\text{NaYF}_4$  – Normalbedingungen:  $\beta$ -Polymorph ( $P\bar{6}$ , hexagonal, aufgefüllter  $\text{UCl}_3$ -Typ),  $\text{KZ}(\text{Y}) = 9$
- $\text{NaYF}_4$  –  $T > 780^\circ\text{C}$ :  $\alpha$ -Polymorph ( $Fm\bar{3}m$ , kubisch, mischbesetzter Fluorit-Typ),  $\text{KZ}(\text{Y}) = 8$

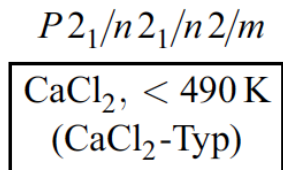
Das ist ein Beispiel für einen **rekonstruktiven Phasenübergang**.

# Wiederholung: Displazive Phasenumwandlung von $\text{CaCl}_2$

## Displaziver Phasenübergang



t2  
↓



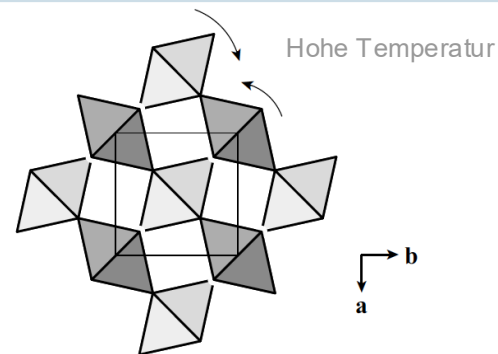
$Pnmm$

Ca: 2a	Cl: 4f
mmm	m2m
0	0,303
0	0,303
0	0

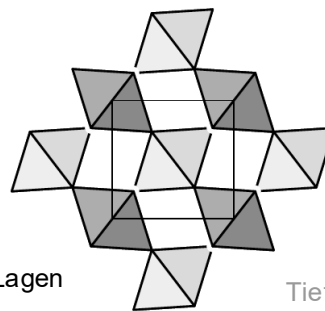
Ca: 2a	Cl: 4g
2/m	m
0	0,275
0	0,325
0	0

$a = b = 637,9\text{ pm}$   
 $c = 419,3\text{ pm}$   
bei 520 K

$a = 625,9\text{ pm}$   
 $b = 644,4\text{ pm}$   
 $c = 417,0\text{ pm}$   
bei 290 K



„Einfrierung“ einer  
Rotationsbewegung



Abkühlen

**Beachten Sie:** Hier bleiben die Multiplizitäten der Wyckoff-Lagen gleich... das ist typisch bei displaziven Phasenübergängen!

## 5. Arten der chemischen Bindung

Lehrbuchempfehlungen:



Alle auch als e-Book  
aus der ULB erhältlich  
(evtl. ältere Auflage)

Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 5 & 10

Was hält Ionen in einem **salzartigen Festkörper** zusammen?

Jede chemische Bindung wird durch das Gleichgewicht zweier Wechselwirkungen bestimmt:

- a) eine anziehende (**attraktive**) Wechselwirkung
- b) eine abstoßende (**repulsive**) Wechselwirkung

Im Falle der **ionischen Bindung** sind diese Wechselwirkungen:

- a) die **Coulomb-Anziehung** zwischen den Ionen
- b) die **(Born-Landé-/Born-Mayer-)Abstoßung** zwischen den Ionen, wenn sie sich zu nahe kommen



Charles-Augustin de Coulomb  
(1736 - 1806)

[https://de.wikipedia.org/wiki/Charles-Augustin\\_de\\_Coulomb](https://de.wikipedia.org/wiki/Charles-Augustin_de_Coulomb) (Zugriff: 04.05.2022)

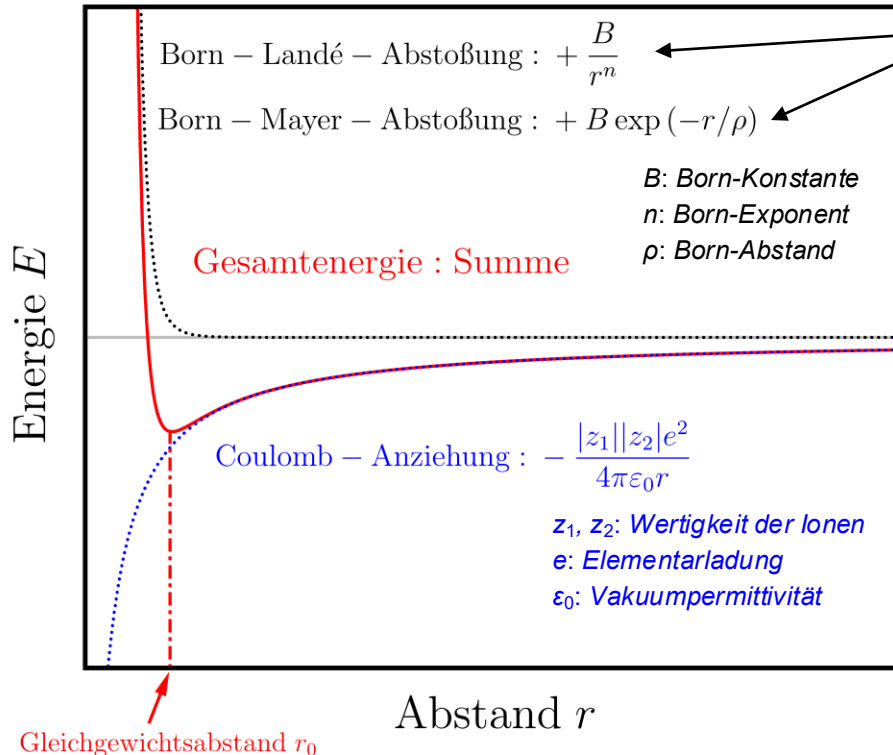


**Nobelpreis für  
Physik 1954**

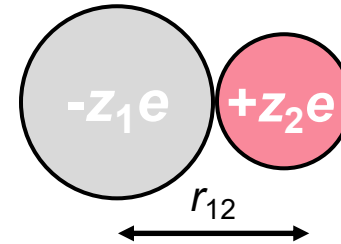
Max Born  
(1882 - 1970)

[https://de.wikipedia.org/wiki/Max\\_Born](https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born)  
(Zugriff: 04.05.2022)

# Die ionische Bindung



Das sind verschiedene Möglichkeiten die Repulsion zu beschreiben, Born-Mayer gibt die Realität meist etwas besser wieder.



Ursache des **Born-Landé-/Born-Mayer-Abstoßungsterms**:

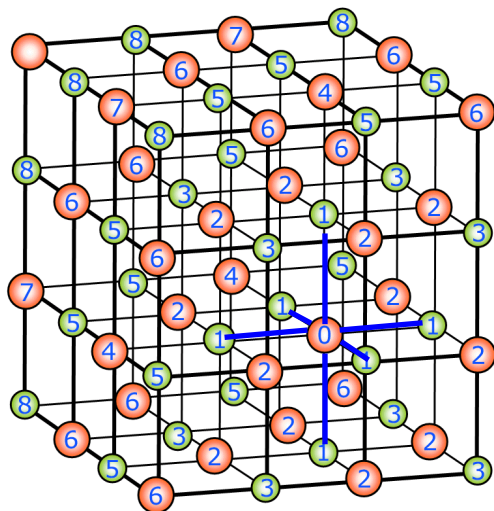
Die Ionen können sich nicht beliebig durch die Coulomb-Anziehung annähern, irgendwann stoßen sich ihre Elektronenhüllen ab!

(Präzise Begründung aus Quantenphysik: Pauli-Prinzip)

# Von zwei Ionen zum Festkörper – Madelung-Konstante

Ein makroskopischer Ionenkristall besteht nicht bloß aus zwei Ionen, sondern aus einer Vielzahl ( $\sim N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ) Ionen.

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters ist dann die Summe aller anziehenden (zwischen verschieden geladenen) und abstoßenden (zwischen gleichgeladenen) Ionen:



Beispiel: NaCl

Wir starten bei  $\text{Na}^+$ -Ion 0: Es hat 6 direkte  $\text{Cl}^-$ -Nachbarn (1) mit einem Abstand  $r_0 \rightarrow$  anziehende Wechselwirkung mit  $-6 \times 1/r_0$

Hinweis:

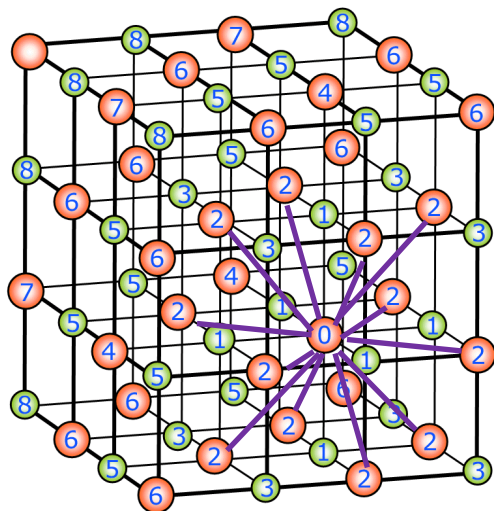
$\text{Na}^+$ : rot,  $\text{Cl}^-$ : grün

Die Nummer kennzeichnet immer welche Ionen den kürzesten (1), den zweitkürzesten (2), den drittkürzesten (3) usw. Abstand zu  $\text{Na}^+$  (0) haben.

# Von zwei Ionen zum Festkörper – Madelung-Konstante

Ein makroskopischer Ionenkristall besteht nicht bloß aus zwei Ionen, sondern aus einer Vielzahl ( $\sim N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ) Ionen.

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters ist dann die Summe aller anziehenden (zwischen verschieden geladenen) und abstoßenden (zwischen gleichgeladenen) Ionen:



Beispiel: NaCl

Wir starten bei Na<sup>+</sup>-Ion 0: Dann folgen 12 Na<sup>+</sup>-Nachbarn (2) mit einem Abstand  $\sqrt{2}r_0 \rightarrow$  abstoßende Wechselwirkung mit  $+ 12/\sqrt{2}r_0$

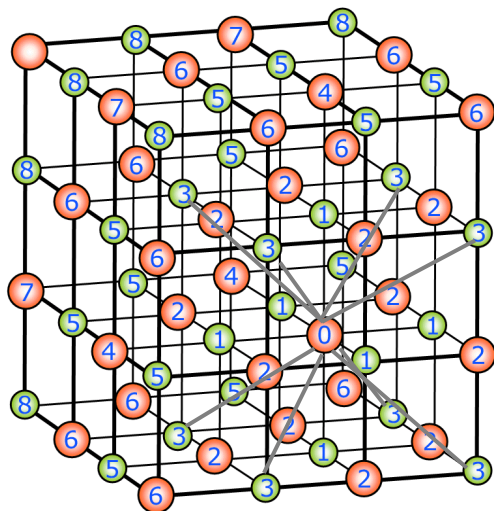
Hinweis:

Na<sup>+</sup>: rot, Cl<sup>-</sup>: grün

Die Nummer kennzeichnet immer welche Ionen den kürzesten (1), den zweitkürzesten (2), den drittkürzesten (3) usw. Abstand zu Na<sup>+</sup> (0) haben.

Ein makroskopischer Ionenkristall besteht nicht bloß aus zwei Ionen, sondern aus einer Vielzahl ( $\sim N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ) Ionen.

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters ist dann die Summe aller anziehenden (zwischen verschieden geladenen) und abstoßenden (zwischen gleichgeladenen) Ionen:



Beispiel: NaCl

Wir starten bei Na<sup>+</sup>-Ion 0: Als nächstes folgen wieder 8 Cl<sup>-</sup>-Nachbarn (3) mit einem Abstand  $\sqrt{3}r_0 \rightarrow$  anziehende Wechselwirkung mit  $-8/\sqrt{3}r_0$

Hinweis:

Na<sup>+</sup>: rot, Cl<sup>-</sup>: grün

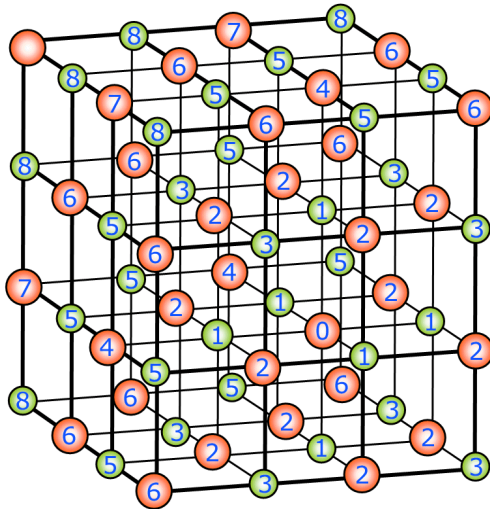
Die Nummer kennzeichnet immer welche Ionen den kürzesten (1), den zweitkürzesten (2), den drittkürzesten (3) usw. Abstand zu Na<sup>+</sup> (0) haben.



# Von zwei Ionen zum Festkörper – Madelung-Konstante

Ein makroskopischer Ionenkristall besteht nicht bloß aus zwei Ionen, sondern aus einer Vielzahl ( $\sim N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ) Ionen.

Die gesamte Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Kristallgitters ist dann die Summe aller anziehenden (zwischen verschieden geladenen) und abstoßenden (zwischen gleichgeladenen) Ionen:



Beispiel: NaCl

Wenn Sie das systematisch weiterführen, ist die gesamte Coulomb-Wechselwirkung im Kristall

$$U_{\text{Coulomb}}(r_0) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \equiv -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \cdot \alpha$$

$\alpha \approx 1.7476\dots$  nennt man **Madelung-Konstante**.

# Von zwei Ionen zum Festkörper – Madelung-Konstante

Die Madelung-Konstante  $\alpha$  hängt vom Strukturtyp ab:

Strukturtyp	Madelung-Konstante $\alpha$
Kochsalz (NaCl)	1.7476...
Cäsiumchlorid (CsCl)	1.7626...
Sphalerit/Zinkblende (ZnS)	1.6381...
Wurtzit (ZnS)	1.6413...
Fluorit (CaF <sub>2</sub> )	5.0387...
Rutil (TiO <sub>2</sub> )	4.816...

Beachten Sie: Die Madelung-Konstante ist positiv, d.h. die Gesamt-Coulomb-Wechselwirkung **anziehend!**

Mit der gesamten Coulomb-Anziehung und dem Abstoßungsanteil lässt sich eine **Gitterenthalpie**  $\Delta H_{\text{Gitter}}^0$  (= Maß für die Stabilität ionischer Festkörper) ableiten:

$$\Delta H_{\text{Gitter}}^0 \rightarrow \min(U_{\text{Coulomb}} + U_{\text{Born-Landé}}) = \min\left(-\frac{\alpha N_{\text{A}} |z_1| |z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_{\text{A}} B}{r^n}\right)$$

Wenn das gemacht wird ( $\rightarrow$  Übung!), findet man das Minimum beim Gleichgewichtsabstand  $r_0$  mit der entsprechenden Gitterenthalpie

$$\Delta H_{\text{Gitter}}^0 = -\frac{\alpha N_{\text{A}} |z_1| |z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Born-Landé-Gleichung}$$

$1/n \ll 1 \rightarrow$  **Coulomb-Anteil entscheidend!!**

$\alpha$ : Madelung-Konstante

$z_1, z_2$ : Wertigkeiten der beteiligten Ionen

$n$ : Born-Exponent ( $\sim 8 - 12$ , vgl. Folie 26)

$r_0$ : Gleichgewichtsabstand

# Trendanalysen – Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF <sub>2</sub>	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li <sub>2</sub> O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

1. Die Gitterenthalpie hängt vom **Gleichgewichtsabstand** ab:  
Ist der **klein**, wird die Gitterenthalpie **groß**!

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**  
z.B.

LiF:  $T_{\text{Smp}} = 845\text{ °C}$ ; NaCl:  $T_{\text{Smp}} = 801\text{ °C}$ ; NaBr:  $T_{\text{Smp}} = 755\text{ °C}$

LiF ist schlecht in Wasser bei Raumtemperatur, NaCl und NaBr hingegen sehr gut darin löslich!

# Trendanalysen – Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF <sub>2</sub>	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li <sub>2</sub> O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

2. Die Gitterenthalpie hängt von den **Ladungen der beteiligten Ionen** ab:

Bei **hohen Wertigkeiten** ist auch die **Gitterenthalpie hoch!**

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**

z.B.

NaCl:  $T_{\text{Smp}} = 801\text{ °C}$ ; MgO:  $T_{\text{Smp}} = 2800\text{ °C}$

NaCl ist gut in Wasser bei Raumtemperatur löslich, MgO hingegen so gut wie gar nicht!

# Trendanalysen – Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Verbindung	Strukturtyp	$-\Delta H_{\text{Gitter}} / \text{kJ mol}^{-1}$
------------	-------------	--

LiF	Kochsalz	1030
-----	----------	------

NaF	Kochsalz	923
-----	----------	-----

NaCl	Kochsalz	788
------	----------	-----

NaBr	Kochsalz	747
------	----------	-----

NaI	Kochsalz	704
-----	----------	-----

CsCl	Cäsiumchlorid	657
------	---------------	-----

CaF <sub>2</sub>	Fluorit	2597
------------------	---------	------

MgO	Kochsalz	3795
-----	----------	------

Li <sub>2</sub> O	Antifluorit	2799
-------------------	-------------	------

3. Die Gitterenthalpie kann auch vom Strukturtyp (und der Madelung-Konstante) abhängen!

Allgemein ist bei **hohen Madelung-Konstanten** die Gitterenthalpie auch **hoch**!

Konsequenz: **Schmelzpunkte und Löslichkeit in Wasser sind unterschiedlich**

z.B.

LiF:  $T_{\text{Smp}} = 845\text{ °C}$ ; Li<sub>2</sub>O:  $T_{\text{Smp}} = 1427\text{ °C}$

Li<sub>2</sub>O reagiert allerdings mit Wasser zu LiOH, sodass über die Löslichkeit keine direkte Aussage getroffen werden kann.

# Trendanalysen – Was verrät uns die Gitterenthalpie?

Wir können mit der Gitterenthalpie auch die Reaktivität bestimmter Verbindungen verstehen:

Beispiel: Erdalkalicarbonate  $M\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta T} M\text{O} + \text{CO}_2$

Carbonat	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$
$T_{\text{Zersetzung}} / ^\circ\text{C}$	300	840	1100	1300
$-\Delta H_{\text{Gitter}}(M\text{O}) / \text{kJ mol}^{-1}$	3795	3414	3217	3029

Begründung: Die Gitterenthalpien der sich bildenden Erdalkalioxide (Kochsalz-Strukturtyp) nehmen von  $M = \text{Mg}$  zu  $M = \text{Ba}$  ab.

*Frage:* Warum eigentlich?

Wir können mit der Gitterenthalpie auch die Stabilität bestimmter Verbindungen verstehen:

Beispiel: Mono- oder Dihalogenide mit Metallen?  $2 \text{MX} + \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{MX}_2$

Lösung: Wie hoch ist der relative Gewinn an Gitterenthalpie im Produkt  $\text{MX}_2$ ?

- Wertigkeit des Kations erhöht sich von links nach rechts von +1 auf +2
- Aber: Bei großen Anionen wird der Mehrgewinn der Gitterenthalpie kaum noch ins Gewicht fallen, weil der Gleichgewichtsabstand ohnehin schon hoch ist ( $|\Delta H_{\text{Gitter}}|$  also klein)!

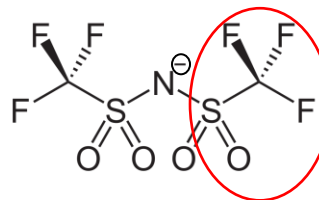
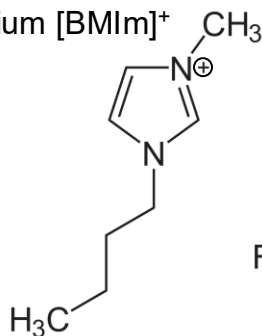
**Fluorid ( $\text{F}^-$ )** stabilisiert im Festkörper grundsätzlich **hohe Oxidationsstufen**, **Bromid ( $\text{Br}^-$ )** und **Iodid ( $\text{I}^-$ )** eher **niedrige**! Analoges gilt für Oxid ( $\text{O}^{2-}$ ) vs. Selenide ( $\text{Se}^{2-}$ )/Telluride ( $\text{Te}^{2-}$ )!





Peter Wasserscheid  
(\*1970)

Butylmethylimidazolium [BMIm]<sup>+</sup>



Trifluormethylsulfonylamid [NTf]<sup>-</sup>

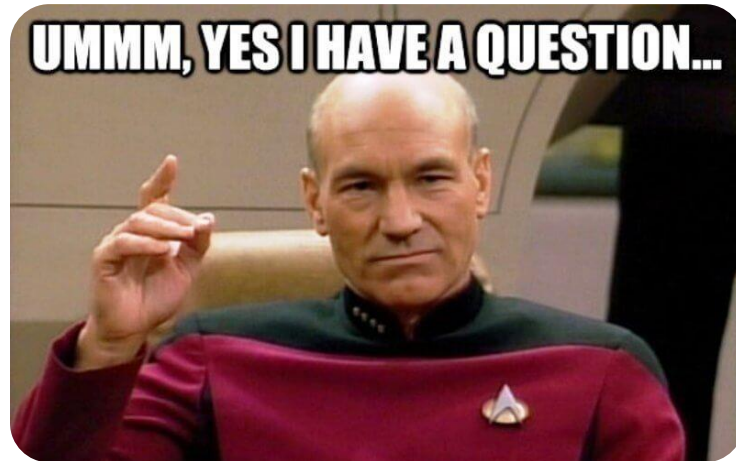
Diese Einheit  $[F_3CSO_3]^-$  bzw.  $F_3CSO_2-R$   
heißt auch Triflat!

Bei Salzen mit sterisch sehr anspruchsvollen Kationen und Anionen kann keine sinnvolle Packung erfolgen!

→ Schmelzpunkte unterhalb von Raumtemperatur, kleine Beträge der Gitterenthalpie

Dabei handelt es sich um sehr polare Lösungsmittel, schlichtweg Salze, deren Schmelzpunkt zu niedrig liegt.

→ **Ionische Flüssigkeiten = elektrisch leitfähige Lösungen**

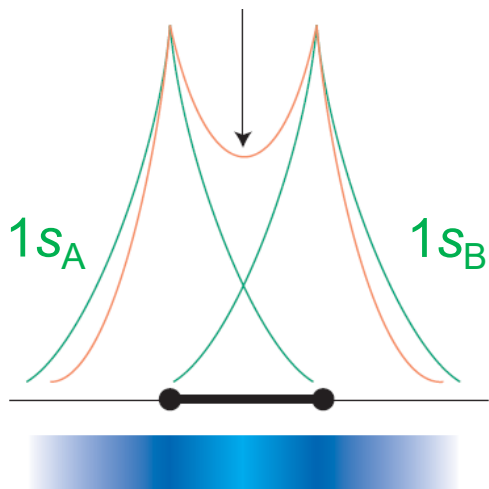


Fragen?

## Beispiel: $\text{H}_2$ -Molekül

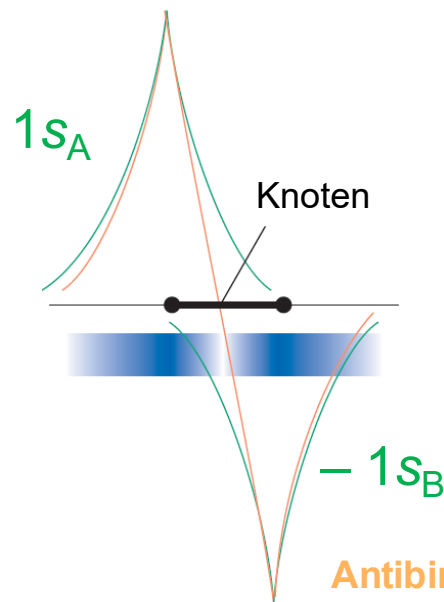
### Konstruktive Überlagerung

Erhöhte Elektronendichte

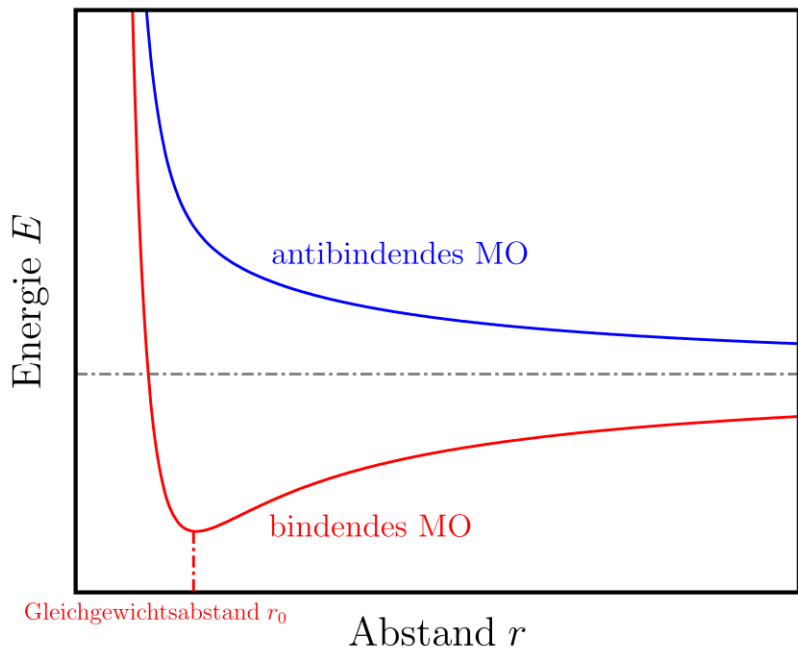


Bindendes Molekülorbital

### Destruktive Überlagerung



Antibindendes Molekülorbital



Auch damit müsste eine chemische Bindung beschrieben werden können, denn:

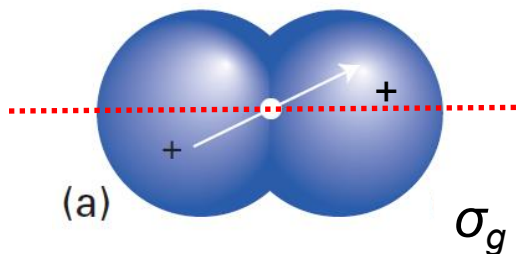
Elektronen können sich bei Annäherung zweier Atome weiter ausdehnen → **anziehende Wechselwirkung**

Kommen sich die Atome zu nahe, stoßen sich die Kerne und Elektronenhüllen ab → **abstoßende Wechselwirkung**

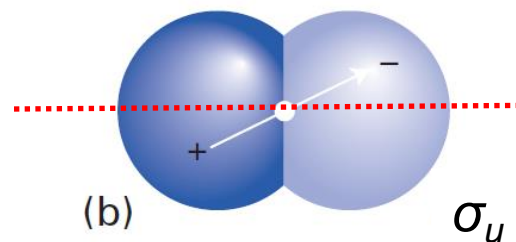
Es muss also ein **Gleichgewichtsabstand  $r_0$**  bei einer bindenden Wechselwirkung vorliegen!

Die Bezeichnung der Molekülorbitale rührt von ihrem Verhalten bzgl. besonderer Symmetrieelemente im Molekül her.

Die Punktsymmetriegruppe homonuklearer linearer Moleküle ist  $D_{\infty h}$



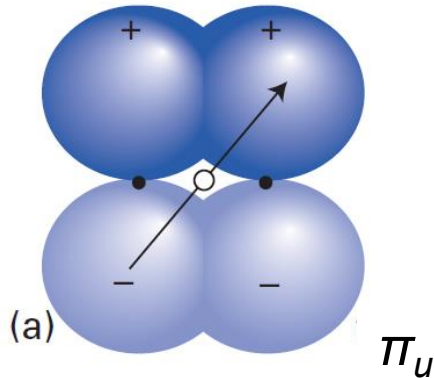
Vorzeichenerhaltung unter Inversion  
→ *gerade Parität*



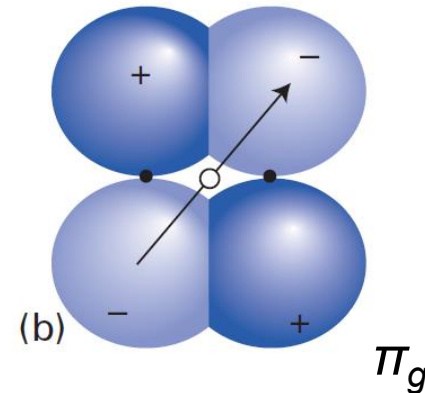
Vorzeichenwechsel unter Inversion  
→ *ungerade Parität*

Molekülorbitale sind  **$\sigma$ -artig**, wenn sie bzgl. der Kernverbindungsachse spiegelsymmetrisch sind! **Sie haben keine Knoten bzgl. der Kernverbindungsachse.**

Ist die Kernverbindungsachse nun auch Knotenebene, so sind die Molekülorbitale  **$\pi$ -artig**:



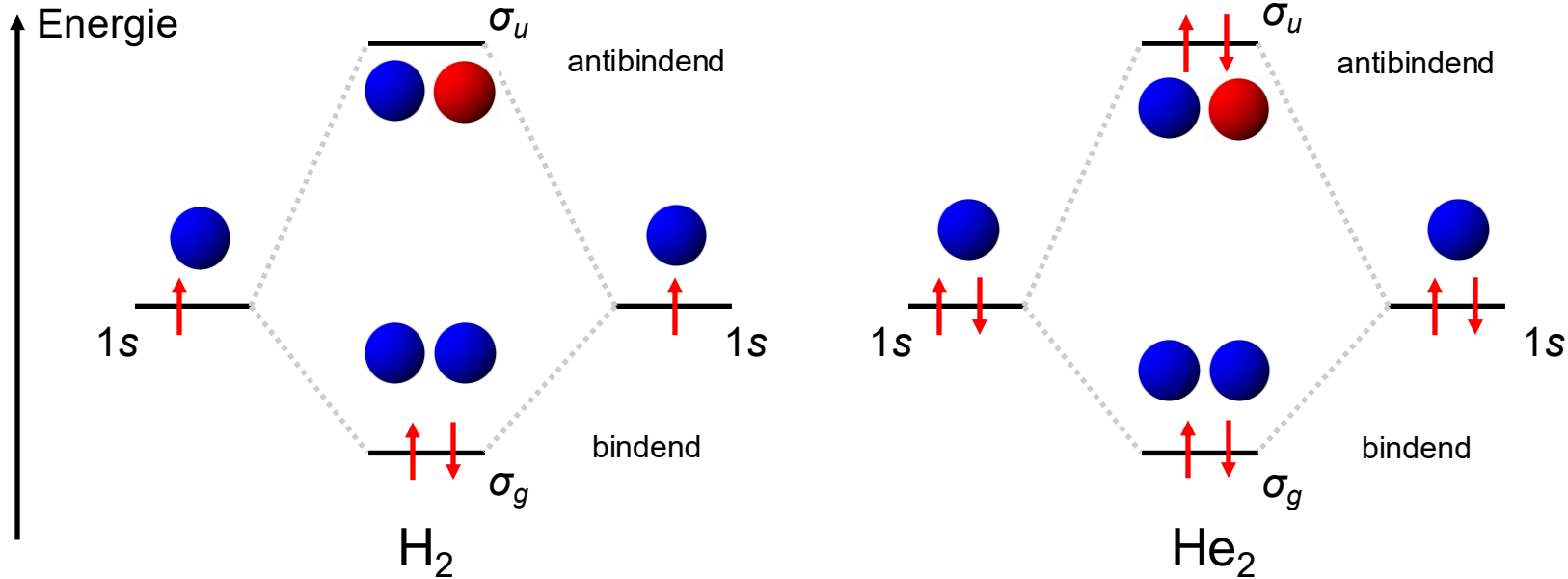
Vorzeichenwechsel unter Inversion  
→ **ungerade Parität**



Vorzeichenerhaltung unter Inversion  
→ **gerade Parität**

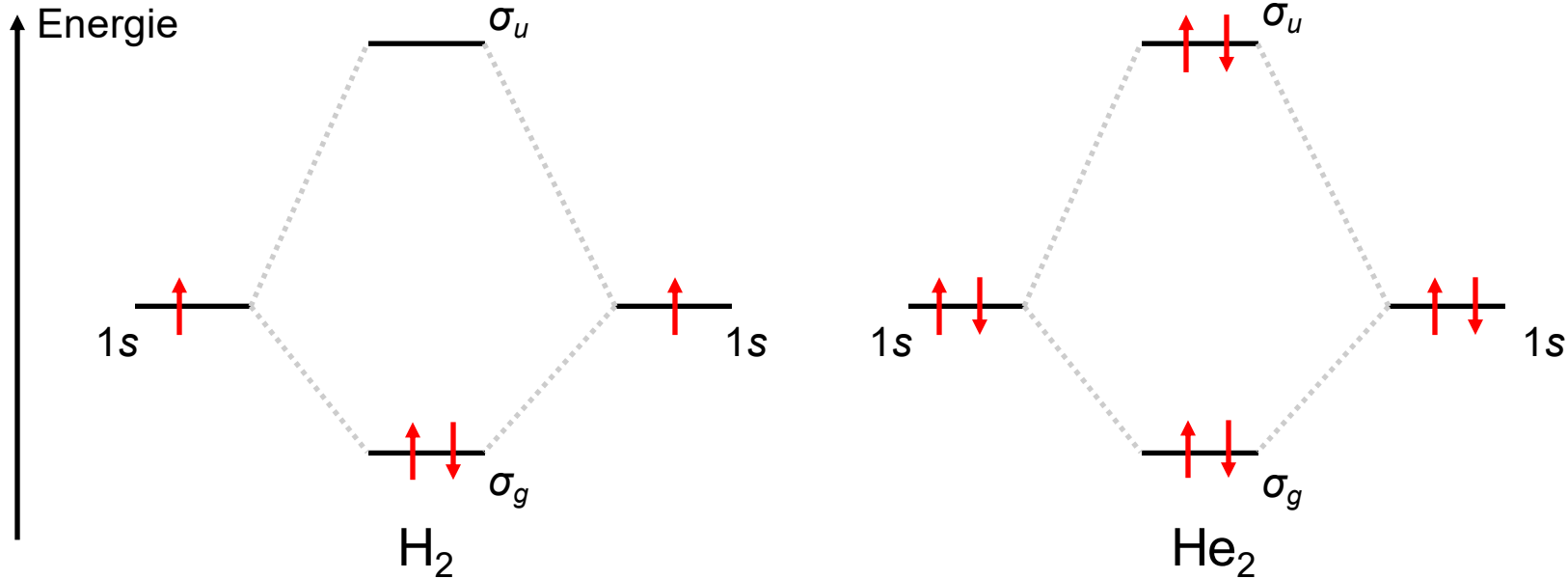
Achtung: Das **bindende  $\pi$ -Molekülorbital (MO)** hat **ungerade Parität**, anders als bei den  $\sigma$ -artigen MOs!

# Molekülorbital-Diagramme homonuklearer Moleküle



Das antibindende Molekülorbital erfährt eine stärkere Energieerhöhung als das bindende eine stabilisierende Energieerniedrigung!

# Molekülorbital-Diagramme homonuklearer Moleküle



Das heißt hier: Die Bildung von  $H_2$  verläuft unter **Energiegewinn** ab, während  $He_2$  insgesamt nicht stabil ist und zusätzlich Energie erfordert!



Jedem Molekül kann anhand des MO-Diagramms eine **Bindungsordnung** zugeordnet werden:

$$BO = \frac{1}{2}(n_{\text{bind}} - n_{\text{antibind}})$$

$n_{\text{bind}}$ : Zahl der  $e^-$  in bindenden MOs

$n_{\text{antibind}}$ : Zahl der  $e^-$  in antibindenden MOs

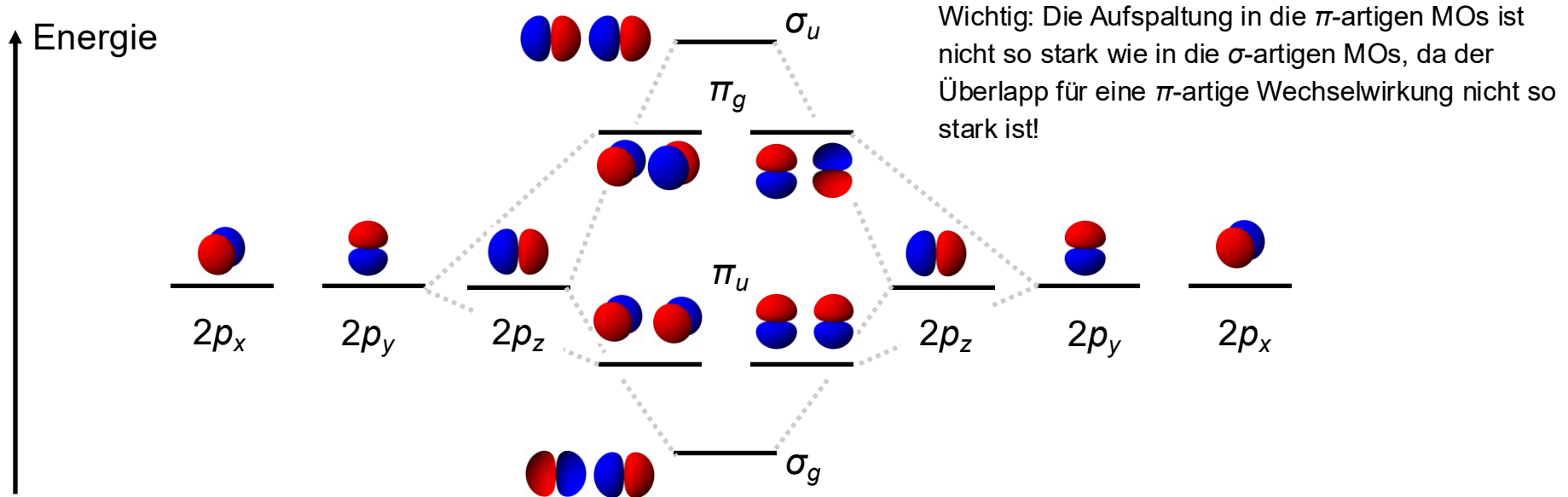
Die Bindungsordnung sagt in etwa aus, wie viele Bindungen in einer Lewis-Formel effektiv zwischen zwei Atomen vorliegen → Maß für die **Bindungsstärke**!

Beispiele:

**H<sub>2</sub>**:  $BO = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \rightarrow$  entspricht Einfachbindung

**He<sub>2</sub>**:  $BO = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0 \rightarrow$  keine chemische Bindung, nicht stabil!

# Molekülorbital-Diagramme homonuklearer Moleküle



$\pi$ -MOs sind immer zweifach entartet, weil auch immer zwei Raumrichtungen senkrecht zu einer Verbindungsachse existieren.

Bisher betrachteten wir homonukleare zweiatomige Moleküle ( $A_2$ ) mit gleichem Bestreben Elektronen/Ladungsdichte über beide Atome zu verteilen.

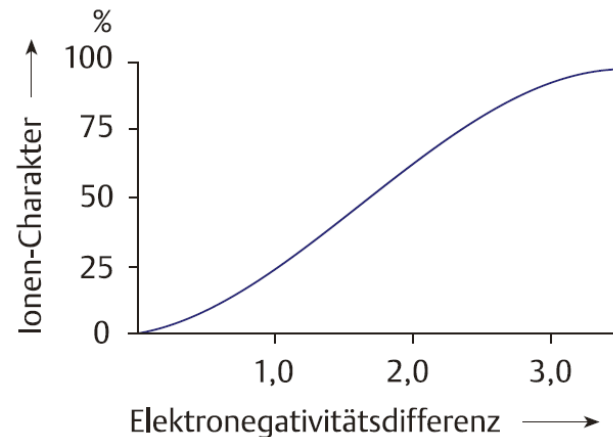
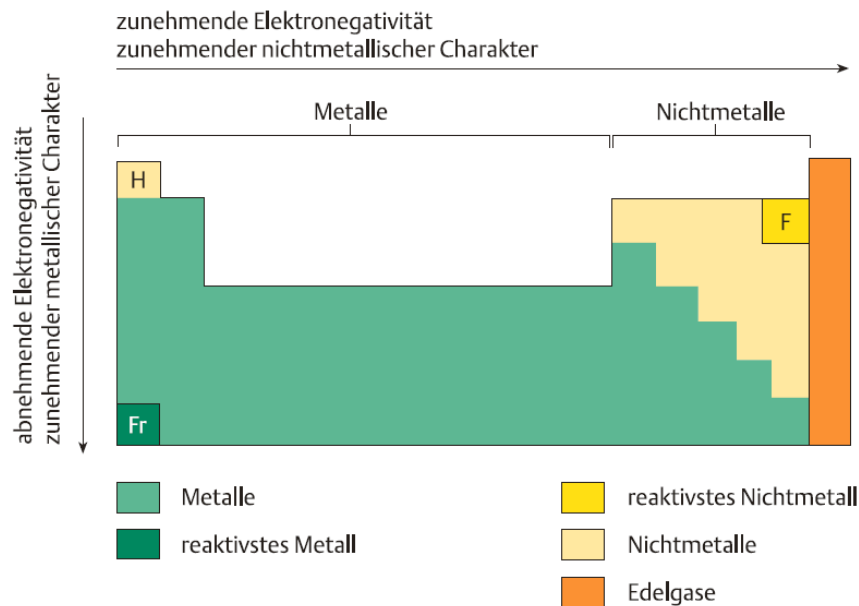
Bei **heteronuklearen zweiatomigen Molekülen (AZ)**: Verschiedene Atome haben verschieden ausgedehnte Atomorbitale und unterschiedliches Bestreben Elektronen anzuziehen/abzugeben.

→ **Konzept einer polaren Bindung**

**Elektronegativität  $\Delta\chi$** : Maß für die Fähigkeit eines Atoms Bindungselektronen an sich zu ziehen

$\Delta\chi$  ist keine exakt messbare Größe. Sie kann nur für Atome in chemischen Bindungen sinnvoll definiert werden, d.h. es ist eigentlich eine **relative Größe** (mit willkürlich festgelegtem Nullpunkt).

# Elektronegativität und Ionizität einer Bindung



Je **höher** die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Elementen, desto **polarer/ionischer** ist die chemische Bindung!

# Was hat das nun für Konsequenzen für polare Bindungen?

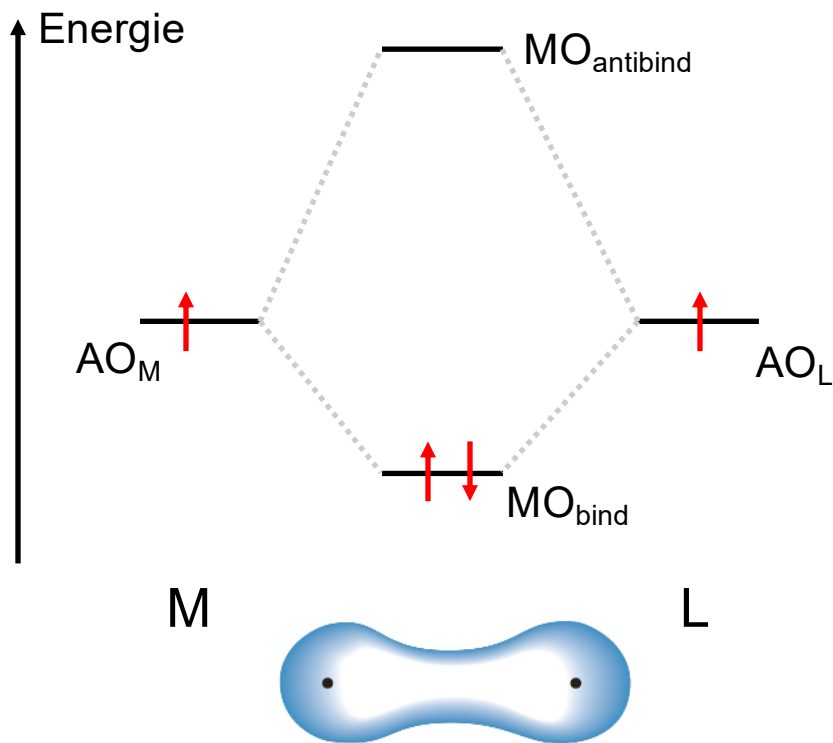
Bei Betrachtung polarer Bindungen zwischen verschiedenen Atomen müssen wir nun berücksichtigen, dass die Atomorbitale verschiedene Energien und Symmetrieverhalten haben!

Grundsätze beim Molekülorbital (MO)-Ansatz für **polare Bindungen**:

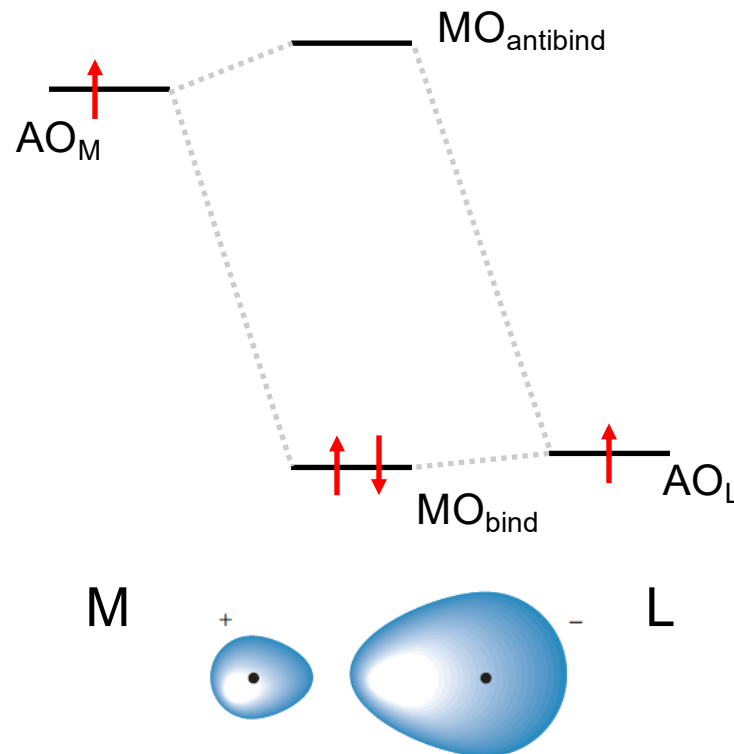
1. **Atomorbitale, deren Energie zu verschieden ist ( $\Delta E \gtrsim 15$  eV), werden nicht miteinander wechselwirken**
2. **Atomorbitale mit verschiedenem Symmetrieverhalten wechselwirken nicht** miteinander (ein  $\sigma$ -sym. MO wird nicht mit einem  $\pi$ -sym. MO wechselwirken!)

Wichtig: Kovalente (, metallische) und ionische Bindungen gehen ineinander über, und haben keine scharfen Grenzen! Die MO-Theorie ermöglicht uns dahingehend Unterscheidungen zu treffen.

# Unterschied zwischen kovalenter und ionischer Bindung

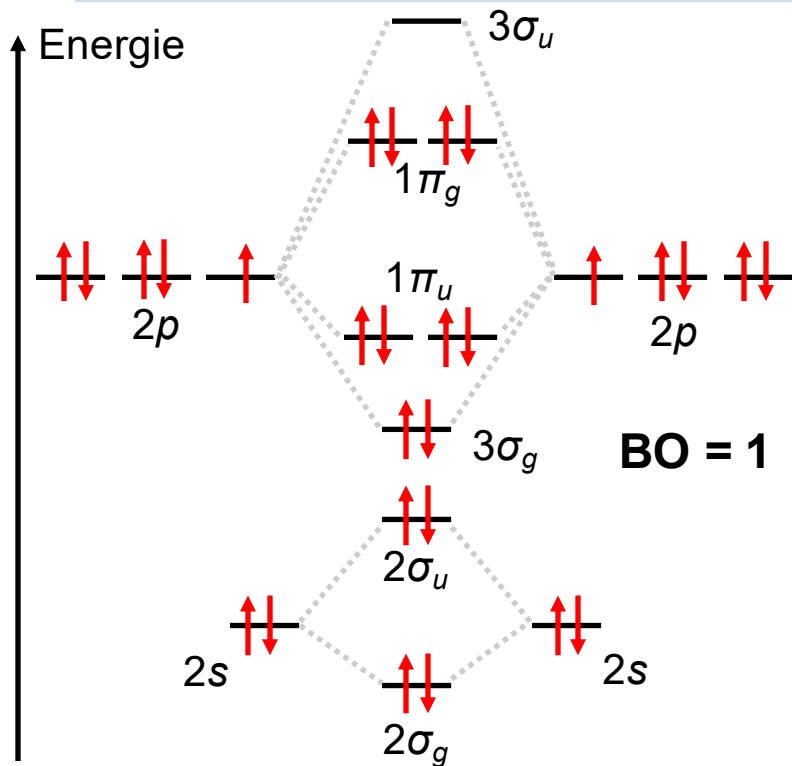


ML (kovalent)

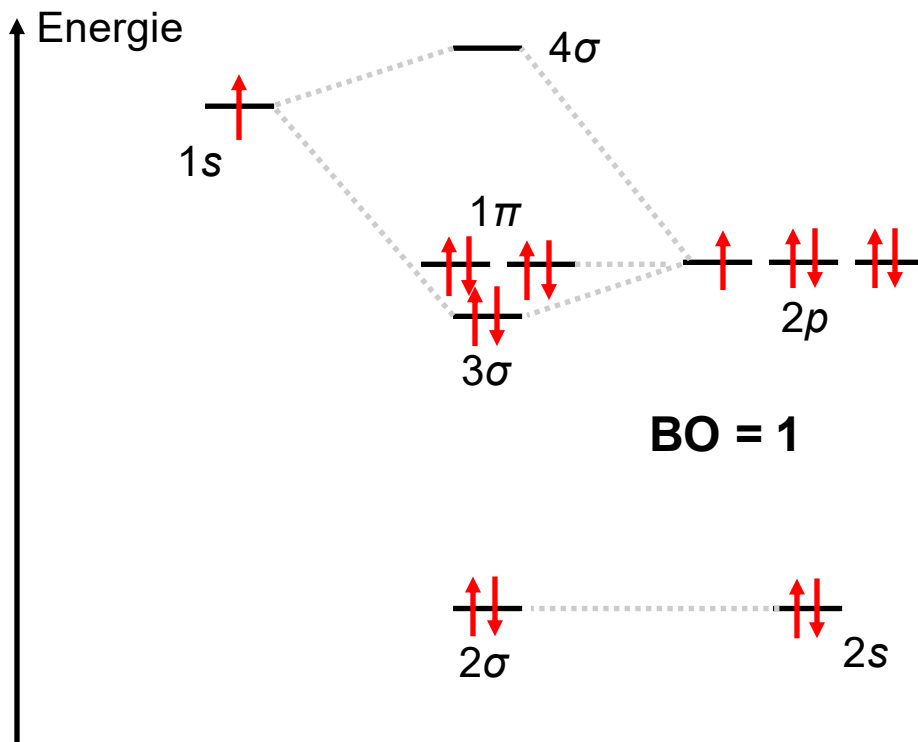


ML (ionisch)

# Was hat das nun für Konsequenzen für polare Bindungen?

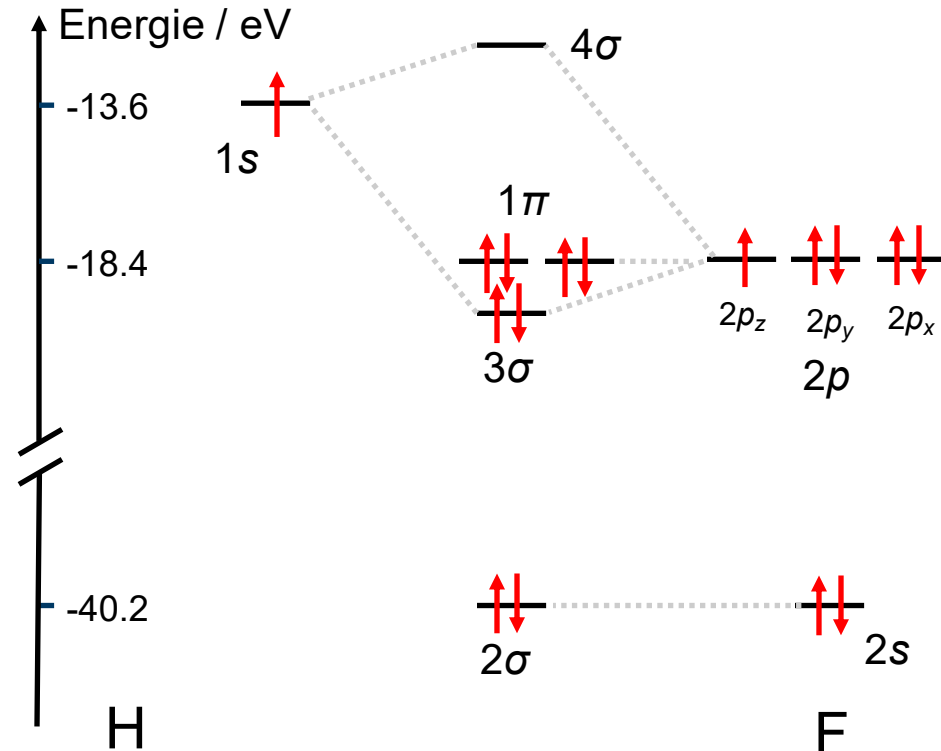


$F_2$



$HF$

# Ein genauerer Blick auf das MO-Schema von HF



1. Keine Paritätskennzeichnung bei den MOs ( $g$ ,  $u$ ):  
HF besitzt **kein** Inversionszentrum!

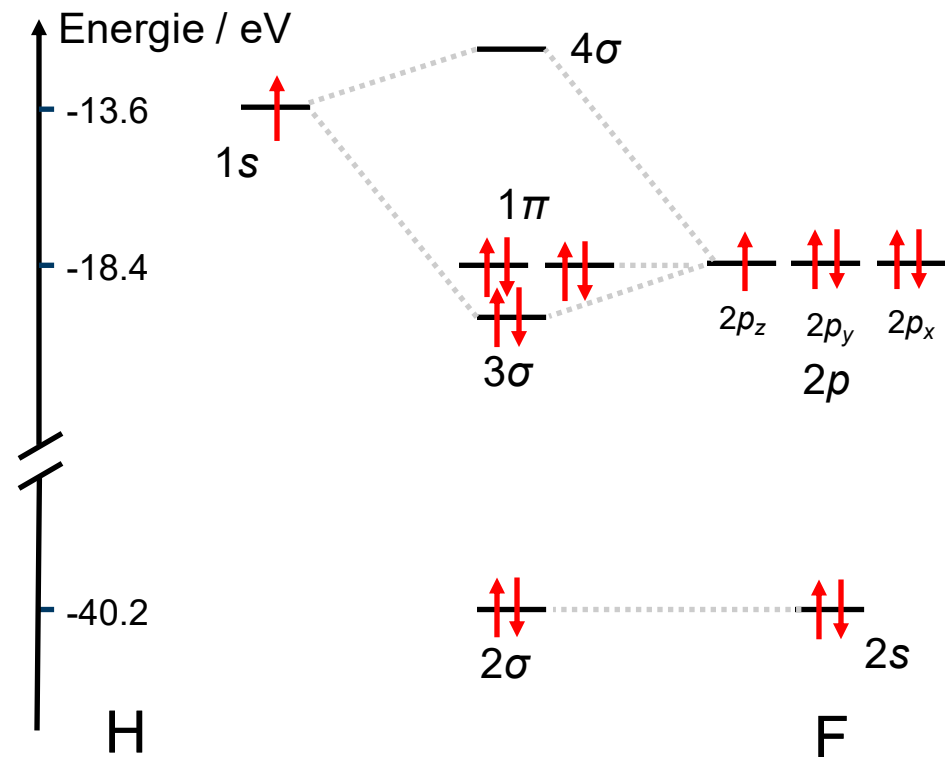
2. F ist elektronegativer als H: Die Atomorbitale des F-Atoms sind insgesamt bei niedrigerer Energie, denn es kostet mehr Energie ein Elektron aus einem elektronegativen Atom zu entfernen!

3. Drei **nicht**bindende MOs:  $2\sigma$  und  $1\pi$  → das sind die drei freien Elektronenpaare des Fluoratoms





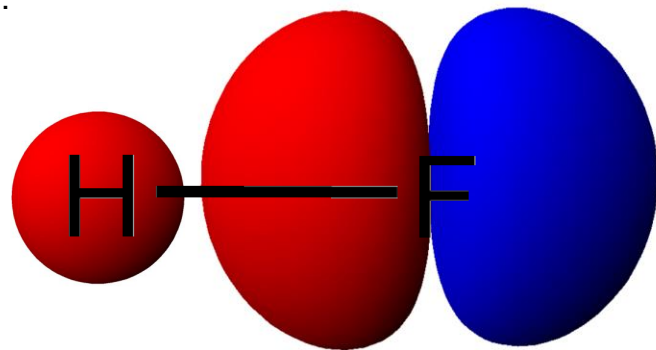
# Ein genauerer Blick auf das MO-Schema von HF



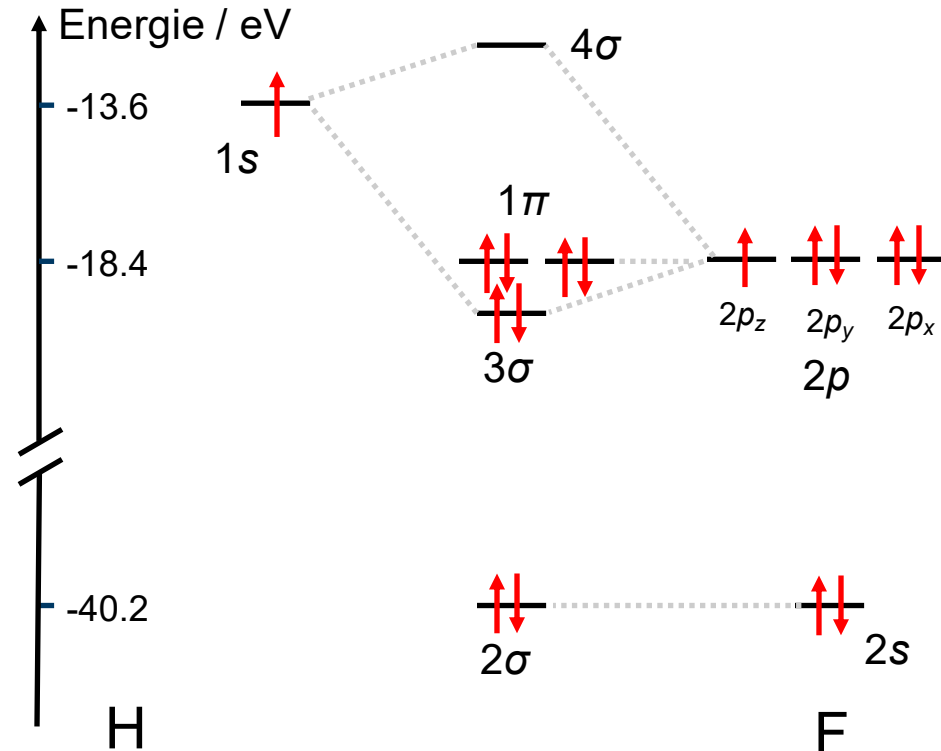
Das **bindende** 3σ-MO ist vor allem am **elektronegativen F-Atom** lokalisiert:

$$|3\sigma\rangle = c_H|1s_H\rangle + c_F|2p_{z,F}\rangle$$

mit  $|c_H| < |c_F|$ .



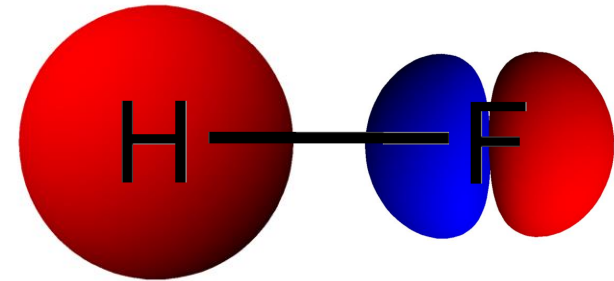
# Ein genauerer Blick auf das MO-Schema von HF



Das **antibindende**  $4\sigma$ -MO ist vor allem am **elektropositiven H-Atom** lokalisiert:

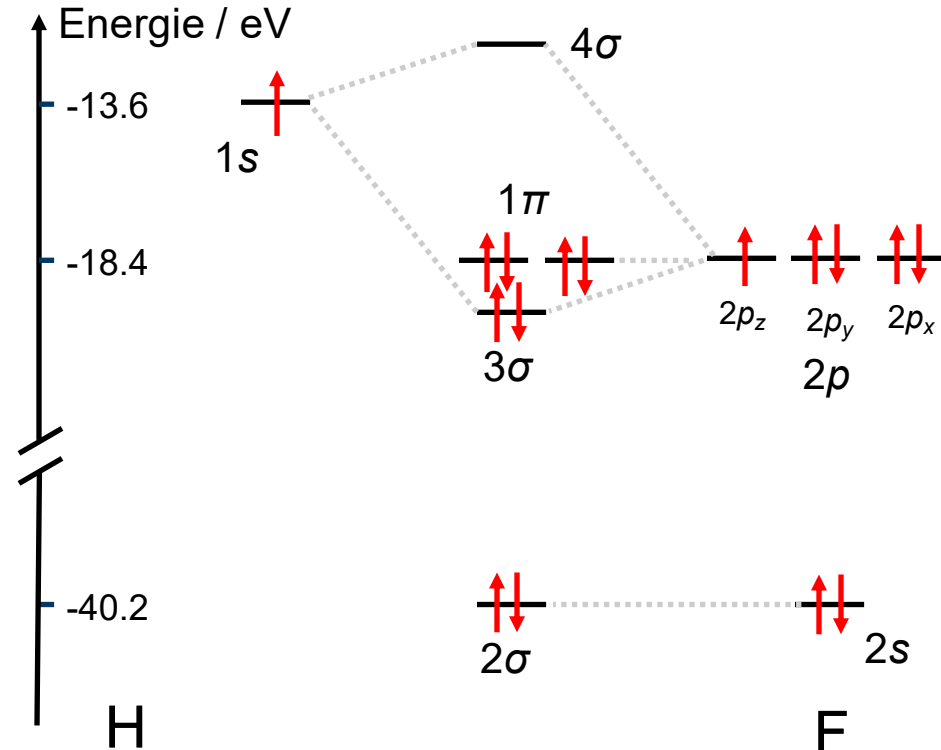
$$|4\sigma\rangle = c'_H|1s_H\rangle + c'_F|2p_{z,F}\rangle$$

mit  $|c'_H| > |c'_F|$ .



Das erste unbesetzte MO bestimmt die Reaktivität als **Elektrophil**: HF würde am H-Atom angegriffen werden!

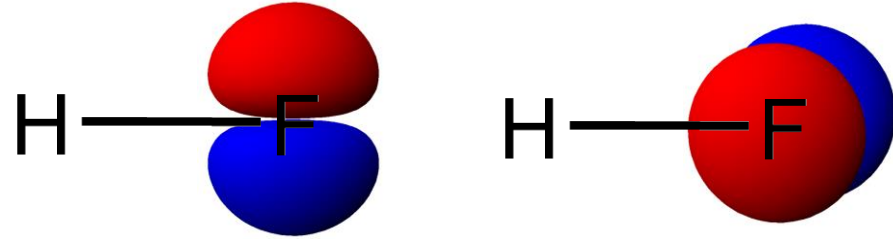
# Ein genauerer Blick auf das MO-Schema von HF



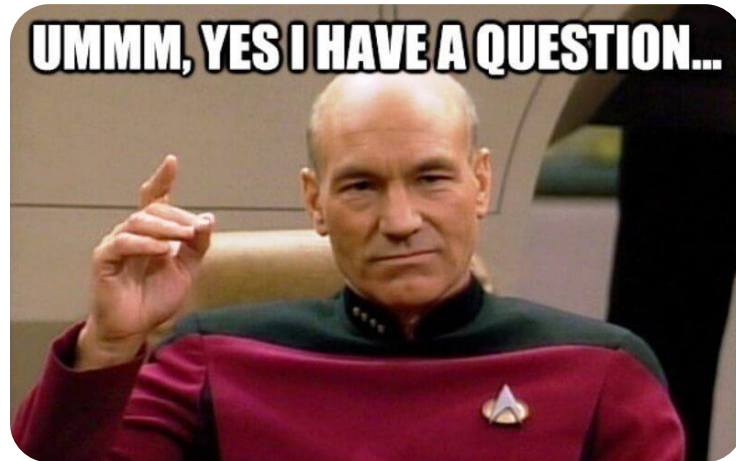
Das nichtbindende 1π-MO wird durch die 2p-Orbitale des F-Atoms bestimmt:

$$|1\pi\rangle = c''_{x,F} |2p_{x,F}\rangle$$

$$|1\pi\rangle = c''_{y,F} |2p_{y,F}\rangle$$



Diese MOs sind die höchsten besetzten MOs und bestimmen daher die Reaktivität als **Nucleophil**.



Fragen?