

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie Teil 3

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Oxide des Stickstoffs

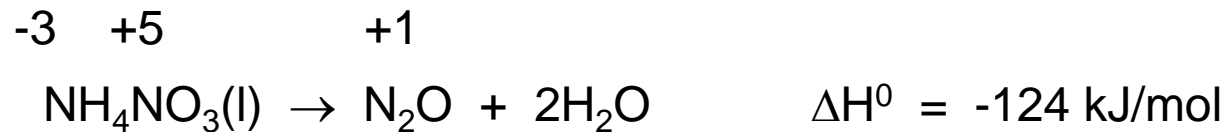
- Die Stickstoffoxide sind, mit Ausnahme von N_2O_5 , metastabile, endotherme Verbindungen, die beim Erhitzen in die Elemente entfallen. Es gibt Oxide mit den Oxidationszahlen +1 bis +5.

Oxidationszahl:	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxide:	N_2O	NO N_2O_2	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5

- Die Oxide NO und NO_2 besitzen ein ungepaartes Elektron und sind paramagnetisch. Bei Raumtemperatur existieren sie als stabile Radikale. Sie stehen im Gleichgewicht mit diamagnetischen Dimeren, die in den kondensierten Phasen bei tiefen Temperaturen überwiegen.

Oxide des Stickstoffs

- **Distickstoffmonoxid N_2O** ist ein farbloses reaktionsträges Gas. Obwohl es metastabil ist, zerfällt es erst oberhalb 600 °C in die Elemente. Es wird durch vorsichtiges Erhitzen von geschmolzenem Ammoniumnitrat hergestellt:



- Da es eingeatmet Halluzinationen und Lachlust hervorruft, wird es auch als Lachgas genannt. Medizinisch wird es als Narkosemittel verwendet, außerdem dient es als Treibgas in Sprühdosen für Schlagsahne.
- Das Molekül ist linear gebaut, isoelektronisch mit CO_2 , N_3^- und NO_2^+

Oxide des Stickstoffs

- Stickstoffmonoxid NO, Distickstoffdioxid N₂O₂

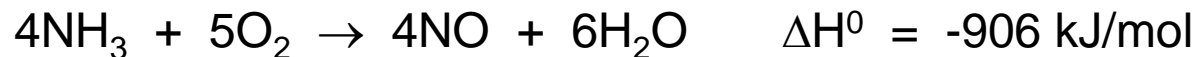
- NO ist ein farbloses, giftiges Gas, das aus N₂ und O₂ in endothermer Reaktion entsteht.



- Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der linken Seite, selbst bei 3000 °C liegt die Ausbeute erst bei etwa 4 %. Durch Abschrecken kann man NO unterhalb von etwa 400 °C metastabil erhalten. Die früher im elektrischen Lichtbogen technisch durchgeführte Reaktion ist vom Ostwald-Verfahren abgelöst worden. Die Reaktion spielt aber in der Natur eine Rolle, da NO auf diese Weise in Gewittern entsteht. Als unerwünschte Nebenreaktion tritt sie auf, wenn Verbrennungsprozesse mit Luft bei hoher Temperatur ablaufen, z.B. in Gasbrennern, Flugzeugturbinen oder Automobilmotoren.

Oxide des Stickstoffs

- NO ist ein Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung. Nach dem Ostwald-Verfahren wird ein NH_3 -Luft-Gemisch über einen Platin- oder Pt/Rh-Netz bei 700 –1000 °C katalytisch verbrennt:



- Die Kontaktzeit am Katalysator beträgt nur etwa 1/1000 s. Dadurch wird NO sofort aus der heißen Reaktionszone entfernt und auf Temperaturen abgeschreckt, bei denen das metastabile NO nicht mehr in die Elemente zerfällt.
- Die Bindung im NO-Molekül kann am besten mit einem MO-Diagramm ähnlich dem des O_2 -Moleküls beschrieben werden. NO besitzt 11 Valenzelektronen und das π^* -Orbital ist nur mit einem Elektron besetzt. NO ist daher paramagnetisch und der Bindungsgrad beträgt 2,5.

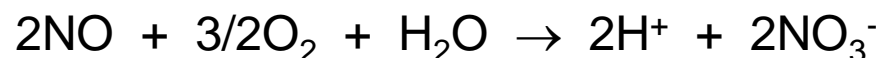
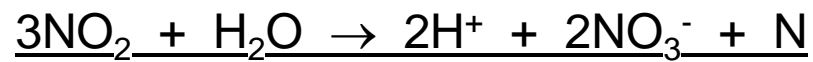
Oxide des Stickstoffs

- Durch Abgabe des einsamen Elektrons kann das NO-Molekül leicht zum Nitrosylkation NO^+ oxidiert werden. Dieses ist mit N_2 und CO isoelektronisch und besitzt den Bindungsgrad 3. Von NO^+ sind ionische Verbindungen bekannt, z.B. $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ (das als Zwischenprodukt bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren entsteht), NO^+BF_4^- und $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$. Mit Übergangsmetallen bildet NO^+ wie CO Komplexe. Der braune Ring beim NO_3^- -Nachweis entsteht durch das Komplexion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$. NO lagert sich an das Zentralion an und gibt dabei formal ein Elektron ab.
- Erst bei tiefen Temperaturen findet eine Assoziation von paramagnetischen NO -Molekülen zu diamagnetischen N_2O_2 -Molekülen statt.



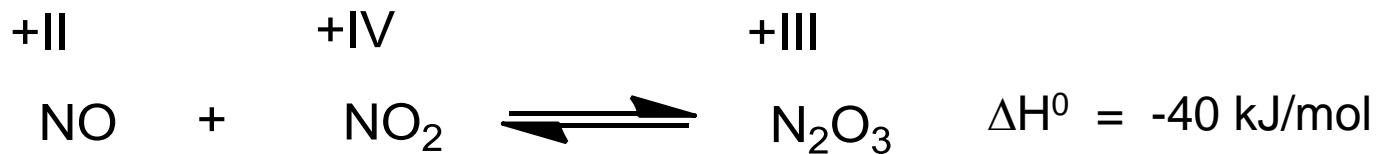
Oxide des Stickstoffs

- In Kontakt mit Sauerstoff reagiert NO bei Raumtemperatur sofort zu braunem NO₂. Da es eine exotherme Reaktion ist ($\Delta H^0 = -114 \text{ kJ/mol}$), verlagert sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen zugunsten des NO; oberhalb von 650 °C zerfällt NO₂ praktisch vollständig zu NO und O₂. Bei der **Herstellung von Salpetersäure** ist diese Reaktion von Bedeutung. Das durch die Ammoniak-Verbrennung gewonnene NO verbindet sich während der Abkühlung mit Sauerstoff zu NO₂. Dieses Gas wird zusammen mit überschüssigem Sauerstoff durch Rieseltürme geleitet, in denen es mit Wasser reagiert. Dabei disproportioniert das NO₂ zu Salpetersäure und NO; der überschüssige O₂ oxidiert das NO sofort wieder zu NO₂, das wie zuvor mit dem Wasser reagiert. Letztlich wird so das gesamte NO in Salpetersäure überführt:



Oxide des Stickstoffs

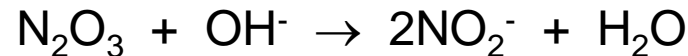
- Das Produkt aus dem Ostwald-Verfahren ist eine 69%ige Salpetersäure-Lösung (konz. HNO_3). Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 83 °C siedet. Im Labor kann reine Salpetersäure durch Erhitzen von Natriumnitrat (Chilesalpeter) mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden.
- **Distickstofftrioxid N_2O_3** entsteht als blaue Flüssigkeit beim Abkühlen einer Mischung aus gleichen Stoffmengen der beiden Radikalmolekülen NO und NO_2 .



- Bereits oberhalb -10 °C zerfällt N_2O_3 in Umkehrung der Bildungsgleichung. N_2O_3 ist das Anhydrid der Salpetrigensäure, HNO_2 .

Oxide des Stickstoffs

- Mit Laugen reagiert N_2O_3 zu Nitriten:



- Das N_2O_3 -Molekül ist planar gebaut und enthält eine schwache N-N-Bindung. Es kann auch als Nitrosylnitrit beschrieben werden $[\text{NO}]^+[\text{NO}_2]^-$.

- **Stickstoffdioxid NO_2 , Distickstofftetraoxid N_2O_4**

- NO_2 ist ein braun, giftiges, paramagnetisches Gas, das zu farblosem diamagnetischen N_2O_4 dimerisiert.



- Bei 27 °C sind 20%, bei 100 °C 90% N_2O_4 dissoziiert. Bei -11 °C erhält man farblose Kristalle von N_2O_4 . NO_2 ist gewinkelt. N_2O_4 besteht aus planaren Molekülen mit einer schwachen N-N-Bindung.

Oxide des Stickstoffs

- NO_2 und N_2O_4 sind starke Oxidationsmittel.
- NO_2 ist das gemischte Anhydrid der Salpeter- und Salpetrigen-Säure. Mit Lauge reagiert NO_2 bzw. N_2O_4 nach:



- **Distickstoffpentaoxid N_2O_5** ist das Anhydrid der Salpetersäure und kann aus dieser durch Entwässern mit P_4O_{10} erhalten werden.



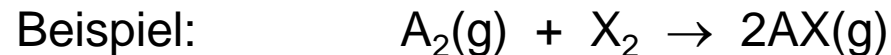
- N_2O_5 bildet farblose Kristalle die bei 32 °C sublimieren und mit Wasser zu HNO_3 reagieren. N_2O_5 zersetzt sich leicht zu NO_2 und O_2 . Festes N_2O_5 besitzt die ionogene Struktur $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ (Nitrylnitrat). Vom NO_2^+ -Ion sind farblose Salze bekannt z.B. NO_2ClO_4 . NO_2^+ ist auch in der Nitriersäure (konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4) vorhanden, mit der aromatische Kohlenwasserstoffe in Nitroverbindungen überführt werden können.

Reaktionskinetik

- Die Reaktionskinetik ist die Lehre der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.
- Wie schnell eine Reaktion abläuft, wird von einigen Faktoren kontrolliert, deren Erforschung Aufschluss darüber gibt, auf welche Weise die Reaktanden in die Reaktionsprodukte verwandelt werden.
- Die detaillierte Beschreibung, wie eine Reaktion im einzelnen abläuft, nennt man den **Reaktionsmechanismus**.
- Die meisten chemischen Umwandlungen laufen über mehrstufige Mechanismen ab.
- Genau genommen sind die Reaktionsmechanismen nur Vorstellungen über den Reaktionsablauf, deren Aussagen auf kinetischen Untersuchungen basieren. Es besteht oft keine Gewissheit, inwieweit der reale Ablauf den Vorstellungen entspricht.

Reaktionsgeschwindigkeit

- Unter Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder die Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit.
- Sie ist im allgemeinen irgendwelchen Potenzen der Konzentrationen der Reaktanden proportional.



- Die Reaktionsgeschwindigkeit v für die Reaktion zwischen A_2 und X_2 kann durch die Konzentrationszunahme von AX , $\Delta[AX]$, im Zeitintervall Δt ausgedrückt werden:

$$v(AX) = \Delta[AX]/\Delta t$$

Reaktionskinetik

- Da die Geschwindigkeit veränderlich ist, ist es exakter, die Intervalle durch Differentiale zu ersetzen:

$$V(AX) = \frac{\partial[AX]}{\partial t}$$

- Es gilt auch:

$$V(A_2) = V(X_2) = \frac{-\partial[A_2]}{\partial t} = \frac{-\partial[X_2]}{\partial t}$$

- Da die Konzentration von A_2 (bzw. X_2) abnimmt, ist $d[A_2]$ negativ, was für einen positiven Wert der Geschwindigkeit sorgt.

Reaktionskinetik

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich in der Regel während die Reaktion abläuft. Zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration von A_X gleich Null. Sie steigt zunächst schnell an, während die von A_2 und X_2 schnell abnimmt. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto langsamer ändern sich die Konzentrationen.
- Bei den meisten Reaktionen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden ab. In dem Maße, wie sie verbraucht werden, verlangsamt sich die Reaktion. Die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion wird **Anfangsgeschwindigkeit** genannt.

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Für jede Reaktion kann eine mathematische Gleichung angegeben werden: das **Geschwindigkeitsgesetz**. Diese Gleichung setzt die Konzentration der Reaktanden in Beziehung mit der Reaktionsgeschwindigkeit.
- z.B. Für die Zersetzung von Distickstoffpentoxid zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff ist die Geschwindigkeit direkt proportional zur N_2O_5 -Konzentration.
- Die Proportionalitätskonstante ***k*** wird die **Geschwindigkeitskonstante** genannt.
- Die Art der Gleichung und der Wert von ***k*** müssen experimentell bestimmt werden. Der Zahlenwert von ***k*** hängt von der Temperatur und von der Substanz, auf die sich die Konzentrationsänderung bezieht, ab.

Reaktionsordnung

- Die **Reaktionsordnung** ist die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz. Man kann sie nicht aus der Reaktionsgleichung ableiten; sie muss experimentell bestimmt werden. Die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein und sie kann auch Null betragen.
- Beispiele:

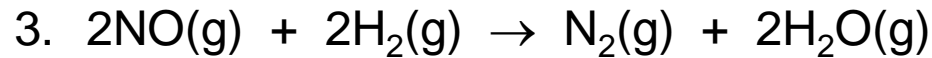


$$v(N_2O_5) = k * [N_2O_5] \quad \text{Reaktion 1. Ordnung}$$



$$v(NO_2) = k * [NO_2] * [HCl] \quad \text{Reaktion 2. Ordnung}$$

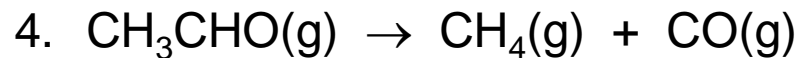
Reaktionsordnung



$$v(\text{NO}_2) = k * [\text{NO}]^2 * [\text{HCl}]$$

Reaktion 3.

Ordnung



$$v(\text{CH}_3\text{CHO}) = k * [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$$

Reaktionsordnung 3/2



$$v(\text{N}_2\text{O}) = k$$

Reaktion 0. Ordnung

Reaktionskinetik

- Die *Halbwertszeit* einer Reaktion ist **die benötigte Zeit, bis die Hälfte der Reaktanden verbraucht ist.**
- Bei Reaktionen erster Ordnung ist die Halbwertszeit konzentrationsunabhängig; bei anderen Reaktionen hängt sie von den Anfangskonzentrationen ab.
- Die Kollisionstheorie erklärt die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Basis Kollisionen zwischen den reagierenden Molekülen. Für eine effektive Kollision, die zur Reaktion führt, ist eine Minimalenergie und eine passende gegenseitige Ausrichtung der Moleküle erforderlich.

Theorie des Übergangszustands

- **Die Theorie des Übergangszustands** nimmt bei einem Reaktionsschritt die vorübergehende Bildung eines aktivierten Komplexes, oder Übergangszustandes an.
- In einem Energiediagramm werden die potentiellen Energien der Reaktanden, des aktivierten Komplexes und der Reaktionsprodukte dargestellt. Die Aktivierungsenergie ist die Differenz zwischen der Energie des aktivierten Komplexes und derjenigen der Reaktanden. Sie ist eine Energiebarriere auf dem Weg von den Reaktanden zu den Produkten. Je geringer die Aktivierungsenergie, desto schneller läuft die Reaktion ab.

Reaktionskinetik

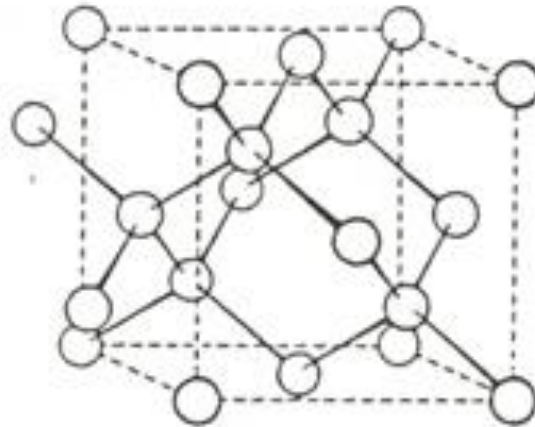
- **Reaktionsmechanismen** sind Vorstellungen über den Ablauf einer Reaktion im einzelnen; sie können aus einem oder mehreren Schritten bestehen. Die Zahl der beteiligten Moleküle an einem Schritt bestimmt die Reaktionsordnung dieses Schrittes. Die Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Schritte müssen so zusammenpassen, dass das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz richtig wiedergegeben wird. In einer mehrstufigen Reaktion ist der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend.
- Durch Temperaturerhöhung steigt der Anteil der Moleküle, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist. Als Resultat nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Arrhenius-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k , der Aktivierungsenergie E_a und der absoluten Temperatur T wieder:

$$k = A * e^{-E_a/RT}$$

- A ist eine Konstante, die für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist.
- Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie die Reaktion über einen anderen Weg ablaufen lassen, bei dem die Aktivierungsenergie niedriger ist.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe - Strukturen

- Elementarer Kohlenstoff tritt in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auf.
- Diamant besteht aus einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur, in der jedes Kohlenstoff-Atom mit vier anderen Kohlenstoff-Atomen kovalent verknüpft ist.



- Den Kohlenstoff-Atomen kann die sp^3 -Hybridisierung zugeschrieben werden. Dementsprechend ist Diamant extrem hart, sehr stabil (allerdings metastabil), hat einen sehr hohen Schmelzpunkt und leitet den elektrischen Strom nicht.

Hybridisierung und die Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie(VSEPR)

- Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül kann mit Hilfe der Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie vorausgesagt werden.
- Die **Valenzelektronen** eines Atoms ordnen sich **so weit wie möglich** voneinander an. Dabei werden **bindende** sowie **nichtbindende Elektronenpaare** berücksichtigt. **Nichtbindende Elektronenpaare** wirken **stärker abstoßend** auf die übrigen Elektronenpaare und beeinflussen die Molekülstruktur maßgeblich.
- Während mit der VSEPR-Theorie die Gestalt von Molekülen und Ionen leicht und fast immer richtig vorausgesagt wird, ist dies mit Hilfe der Atomorbitale nicht ohne weiteres möglich.

Hybridisierung und die Valenzelektronenpaar- Abstoßungs-Theorie(VSEPR)

- Um Atomorbitale mit passender geometrischer Ausrichtung zu erhalten, werden die Wellenfunktionen geeigneter AOs mathematisch zu neuen Wellenfunktionen kombiniert (hybridisiert), wobei ein Satz von Hybridorbitalen erhalten wird. Durch Überlappung dieser Orbitale mit Orbitalen anderer Atome stellt man sich das Zustandekommen kovalenter Bindungen vor.

VSEPR – Beispiele der Anwendung

- Wie in der Lewis-Theorie betrachten wir bindende und nichtbindende (einsame) Elektronenpaare in folgender Art:
 1. Da die negativ geladenen Elektronenpaare einander abstoßen, werden sich die Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms gegenseitig so weit entfernt wie möglich voneinander anordnen. Die Molekülgestalt ist eine Konsequenz dieser gegenseitigen Elektronenpaar-Abstoßung.
 2. Alle Elektronen der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, sowohl die an Bindungen beteiligt wie auch die nichtbindenden Elektronenpaare.
 3. Die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei. Die Molekülgestalt selbst wird aber nur durch die Positionen der Atomkerne beschrieben.

VSEPR – Beispiele der Anwendung

- Die Molekülgeometrie hängt in erster Linie von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale ab. Wenn der Ladungsschwerpunkt aller Valenzelektronenpaare gleich weit vom Atomkern des Zentralatoms entfernt ist, so verteilen sich die Elektronenpaare so wie eine entsprechende Zahl von Punkten auf einer Kugeloberfläche mit größtmöglichen Abständen zwischen den Punkten

Hybridorbitale

- Wie kann man die tetraedrische Struktur des Methan-Moleküls verstehen?
- Im Grundzustand hat ein Kohlenstoff-Atom nur zwei ungepaarte Elektronen ($1s^2 2s^2 2p^2$) und man könnte denken, es könnten nur zwei kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoff-Atomen gebildet werden. Wir können jedoch durch Energiezufuhr ein Elektron des 2s-Orbitals in das noch unbesetzte p-Orbital überführen. In diesem angeregten Zustand hätten wir vier Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Durch Überlappung mit den Orbitalen von vier H-Atomen unter Bildung von kovalenten Bindungen wird Energie freigesetzt. Diese Energie ist größer als die zur Anregung des C-Atoms benötigte Energie, so dass insgesamt die Bildung der vier C-H-Bindungen energetisch begünstigt ist.

Hybridorbitale

- Durch das Verschmelzen von vier Orbitalen des Kohlenstoff-Atoms mit den Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen soll ein tetraedrisches CH₄-Molekül entstehen. Dazu müßten die vier AOs des C-Atoms alle gleich sein und nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sein. Das 2s-Orbital des C-Atoms ist jedoch anders als die 2p-Orbitale, und die Achsen der 2p-Orbitale bilden untereinander Winkel von 90° und nicht von 109,47°, wie für eine tetraedrische Struktur gefordert.
- Zur Lösung des Problems bedenken wir, dass ein Orbital durch seine Wellenfunktion definiert ist. Die Wellenfunktion ist ein mathematischer Ausdruck, der sich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Der angeregte Zustand des C-Atoms kann durch eine s- und drei p-Wellenfunktionen mathematisch erfaßt werden. Man kann diese vier Wellenfunktionen mathematisch umformen und erhält vier andere, untereinander völlig gleichartige Wellenfunktionen, die wir sp³-Hybridorbitale nennen. Die Bezeichnung sp³ bezeichnet den Typ und die Anzahl der Orbitale, die wir mathematisch kombiniert haben. Die Hochzahl bezeichnet keine Elektronenzahl.

Hybridisierung

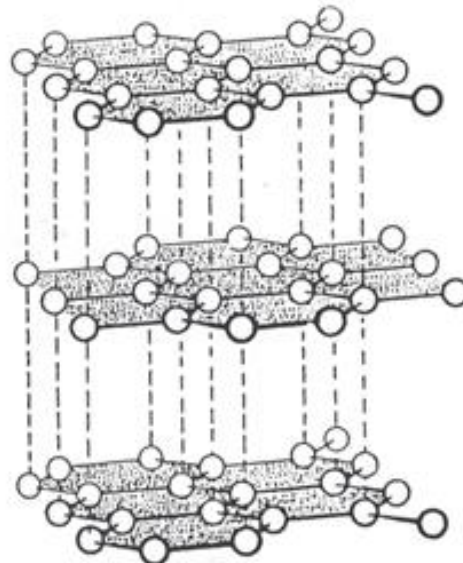
- Bei anderen Molekülen sind andere Hybridorbitale geeigneter, um die Bindungsverhältnisse zu erfassen. Bei der Hybridisierung müssen nicht alle AOs der Valenzschale beteiligt werden. Drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale werden bei der Kombination der Wellenfunktionen von einem s-Orbital und zwei p-Orbitalen erhalten. Die Vorausrichtungen der drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120° zueinander. Die Vorausrichtung des unbeteiligten p-Orbitals ist senkrecht zur Ebene- sp^2 -Orbital dienen zur Erfassung der Bindungsverhältnisse in trigonal Molekülen (z.B. BF_3).
- Ein Satz von zwei sp -Hybridorbitalen resultiert aus der Kombination von einem s- und einem p-Orbital. Die zwei übrigen p-Orbitale bleiben unbeteiligt und haben ihre Ausrichtung senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der sp -Hybridorbitale.

Hybridorbitale

- Bei der Hybridisierung können auch d-Orbitale einbezogen werden. (z.B. sp^3d^2)
- Das Netzwerk der Kohlenstoff-Atome im Diamant kann als ein System von dreidimensional verknüpften, gewellten Sechsecken beschrieben werden. Die Sechsecke sind von der gleichen Art wie in der Verbindung Cyclohexan C_6H_{12} in der Sesselkonformation. Die C-C-Bindungslänge im Diamant ist 154 pm.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- Während Diamant ein hartes, farbloses und transparentes Material, ist Graphit ein weicher, schwarzer Festkörper mit einem gewissen metallischen Glanz. Die Kristall-Struktur ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus C-Atomen in der Art einer Bienenwabe verknüpft sind. Die parallel gestapelten Schichten werden durch schwache London-Kräfte zusammengehalten. Die Schichten lassen sich leicht gegenseitig verschieben, deshalb ist Graphit weich und als Schmiermittel verwendbar. Graphit hat eine geringere Dichte als Diamant.



Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

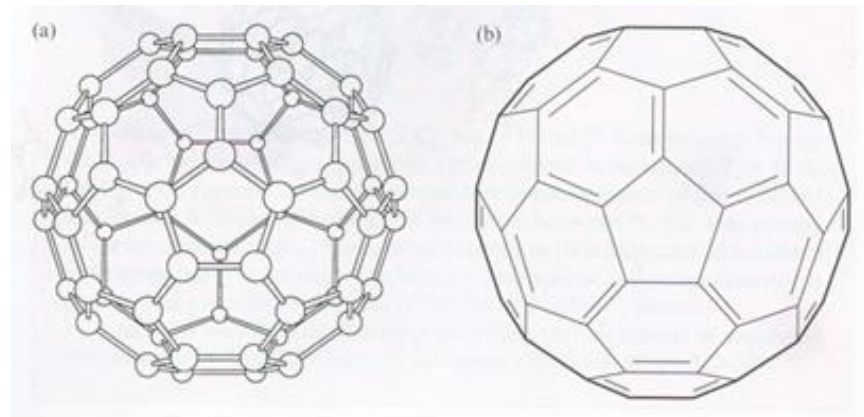
- Der kürzeste Abstand zwischen C-Atomen aus zwei benachbarten Schichten beträgt 335 pm. In einer Schicht ist jedes C-Atom an drei andere C-Atome gebunden und alle Bindungen sind völlig gleichartig. Die C-C-Bindungslänge im Graphit ist 141,5 pm, kürzer als in Diamant (154 pm), und zeigt einen Mehrfachbindungsanteil an. Die Bindungsverhältnisse können durch mesomere Grenzformeln wiedergegeben werden.
- Im Modell der Orbitale bildet jedes C-Atom drei σ -Bindungen mit drei C-Atomen unter Verwendung von sp^2 -Hybridorbitalen. Dem Winkel von 120° zwischen diesen Hybridorbitalen entsprechend, resultiert die planare Schicht von Sechsecken. Zu den σ -Bindungen trägt jedes C-Atom drei Valenzelektronen bei. Das vierte Valenzelektron ist daran nicht beteiligt; es gehört zu einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht orientiert ist. Das p-Orbital eines C-Atoms überlappt mit den p-Orbitalen der drei ihm nächsten C-Atome. Insgesamt entsteht dabei ein ausgedehntes π -Bindungssystem, das sich über die gesamte Schicht erstreckt, und zu dem jedes C-Atom mit einem Elektron beiträgt. Da man keine jeweils zwischen zwei C-Atomen lokalisierten Bindungen ausmachen kann, was einer der mesomeren Grenzformeln entsprechen würde, spricht man von einem delokalisierten π -Bindungssystem

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- In dem π -Bindungssystem sind die Elektronen verschiebbar. Dementsprechend ist Graphit ein elektrischer Leiter. Die Leitfähigkeit ist anisotrop, d. h. ungleich in unterschiedlichen Richtungen. Parallel zu den Schichten ist die Leitfähigkeit groß, senkrecht dazu ist sie gering.
- **Fullerene** sind Modifikationen des Kohlenstoffs, die aus käfigartigen Molekülen bestehen. Obwohl sie in jeder rußenden Flamme vorkommen, ist erst seit 1990 ein brauchbares Syntheseverfahren bekannt. Kohlenstoff aus Graphit-Elektroden wird mit einem elektrischen Lichtbogen in einer kontrollierten Helium-Atmosphäre verdampft. Der Dampf wird sofort an einer gekühlten Fläche kondensiert. Das Kondensat besteht in der Hauptsache aus C_{60} -Molekülen, außerdem sind C_{70} und in geringerer Menge noch größere Moleküle vorhanden.

Fullerene

- C_{60} , genannt Buckminsterfulleren, ist in Benzol mit magentaroter Farbe löslich und kann daraus kristallisiert werden. Das C_{60} -Molekül hat die Gestalt eines Fußballs, mit einem Muster aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken.



- Der C_{70} -Käfig hat 12 Fünf- und 25 Sechsecke mit einer länglichen Form.
- Die Bindungen in Fullerenen-Molekülen sind ähnlich wie beim Graphit.
- Variante der Synthese ermöglicht die Darstellung von kleinen Fullerenartigen Röhrrchen. Diese sogenannte „Single-Walled Nanotubes“ (SWNT) sind zur Zeit heftig geforscht, da die Anwendungen in dem „Molecular Electronics“-Gebiet anbieten.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- **Silicium, Germanium** und **graues Zinn** kristallisieren ebenfalls im **Diamantgitter**.
- Die Bindungsstärke nimmt in Richtung Sn ab. Im Gegensatz zum Diamant ist daher ein kleiner Anteil der Valenzelektronen nicht mehr in bindenden Orbitalen lokalisiert, sondern im Gitter frei beweglich. Si, Ge und graues Sn sind Halbleiter während Diamant ein Isolator ist. Nichtmetallisches graues Sn ist nur unterhalb 13 C beständig, bei höheren Temperaturen ist metallisches Sn stabiler. Blei kristallisiert in einer typischen Metallstruktur (kdP).
- Welche Festkörper metallische Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind, lässt sich mit dem ***Energiebändermodell*** erklären.

Das Energiebändermodell

- Wir stellen uns vor, dass ein Metallkristall aus vielen isolierten Metallatomen eines Metaldampfes gebildet wird. Sobald sich die Atome einander nähern, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen ihnen, aufgrund welcher entsteht aus den äquivalenten AOs der einzelnen isolierten Atome, die die gleiche Energie besitzen, eine sehr dichte Folge von Energiezuständen.
- Die Atomorbitale sind zu einem Energieband aufgespalten.
- Wird ein Metallkristall aus 10^{20} -Atomen gebildet (als Beispiel, 1g Li enthält ungefähr 10^{23} -Atome) dann entstehen 10^{20} Energieniveaus unterschiedlicher Energie.

Das Energiebändermodell

- Man kann die Energiezustände eines Energiebandes als Molekülorbitale auffassen und das Zustandekommen des Energiebands mit der MO-Methode beschreiben. Bei der Wechselwirkung zweier Li-Atome entsteht durch Linearkombination der 2s-Orbitale, wie beim H₂-Molekül usw., ein bindendes und ein antibindendes MO. Die Linearkombination der 2s-Orbitale von drei Li-Atomen führt zu drei MOs (bindend, nichtbindend und antibindend). Durch Linearkombination aller 2s-Orbitale der Li-Atome eines Kristalls entsteht ein **Energieband**: eine dichte Folge von MOs, die sich über den gesamten Kristall erstrecken.
- Die Anzahl der MOs ist gleich der Anzahl der AOs, aus denen sie gebildet werden. Elektronen, die diese MOs besetzen, sind vollständig delokalisiert, ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über den ganzen Kristall.

Das Energiebändermodell

- Das aus den 1s-AOs der Li-Atome gebildete Band ist von dem aus den 2s-AOs gebildeten Energieband durch einen Energiebereich getrennt, in dem keine Energieniveaus liegen, die sogenannte **verbotene Zone**.
- Die aus den 2s- und 2p-AOs gebildeten Energiebänder sind so stark aufgespalten, dass die beiden Bänder überlappen. Sie sind nicht durch eine verbotene Zone voneinander getrennt.
- Für die Besetzung der Energieniveaus von Energiebändern mit Elektronen gilt das Pauli-Prinzip. Jedes Energieniveau kann also nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden.
- Die Breite einer verbotenen Zone hängt von der Energiedifferenz der AOs und der Stärke der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter ab. Je mehr sich die Atome im Kristallgitter einander nähern, um so stärker wird die Wechselwirkung der Elektronen, die Breite der Energiebänder wächst, und die Breite der verbotenen Zonen nimmt ab, bis schließlich die Bänder überlappen.

Das Energiebändermodell

- Die inneren Elektronen bleiben lokalisiert und sind an bestimmte Atomrümpfe gebunden.
- Die Energieniveaus der äußeren Elektronen, der Valenzelektronen, spalten stark auf. Die Breite der Energiebänder liegt in der Größenordnung von eV. Ist ein solches Band nur teilweise mit Elektronen besetzt, dann können sich die Elektronen quasi frei durch den Kristall bewegen, sie sind nicht an bestimmte Atomrümpfe gebunden (Elektronengas).

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Bei allen Metallen überlappt das Valenzband mit dem nächsthöheren Band. Beim Anlegen einer Spannung ist eine Elektronenbewegung möglich, da die Valenzelektronen zu ihrer Bewegung ausreichend viele unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen. Solche Stoffe sind daher gute elektrische Leiter.
- Bei den Alkalimetallen ist das Valenzband nur halb besetzt. Auch ohne Überlappung mit dem darüber liegenden p-Band wäre eine elektrische Leitung möglich.
- Die Erdalkalimetalle wären ohne diese Überlappung keine Metalle, da dann das Valenzband vollständig aufgefüllt wäre.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Da in Metallen auch bei der Temperatur $T = 0 \text{ K}$ die Elektronen wegen des Pauli-Verbots Quantenzustände höherer Energie besetzen müssen, haben die Elektronen einen Energieinhalt. Die obere Energiegrenze, bis zu der bei $T = 0 \text{ K}$ die Energieniveaus besetzt sind, heißt Fermi-Energie E_F . Sie beträgt z.B. für Li 4,7 eV. Bei einer Temperaturerhöhung können nur solche Elektronen Energie aufnehmen, die dabei in unbesetzte Energieniveaus gelangen. Da dies nur wenige Elektronen sind, also die, deren Energieniveaus dicht unterhalb der Fermi-Energie liegen, ändert sich die Energie des Elektronengases mit wachsender Temperatur nur wenig.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Bei Isolatoren ist das voll besetzte Valenzband vom leeren Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt. In einem voll besetzten Band findet beim Anlegen einer Spannung keine Leitung statt, da für eine Elektronenbeweglichkeit freie Quantenzustände vorhanden sein müssen, in die die Elektronen bei Zuführung elektrischer Energie gelangen können.
- Bei Halbleiter ist die verbotene Zone zwischen dem Leeren Leitungsband und dem Vollen Valenzband schmal. Durch Energiezufuhr (thermische oder optische Anregung) können nun Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen. Im Leitungsband findet Elektronenleitung statt. Im Valenzband entstehen durch das Fehlen von Elektronen positiv geladene Stellen. Eine Elektronenbewegung im nahezu vollen Valenzband führt zur Wanderung der positiven Löcher in entgegengesetzter Richtung (Löcherleitung).

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger stark zu. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit viel stärker, als sie durch die mit steigender Temperatur wachsenden Gitterschwingungen vermindert wird. Im Gegensatz zu Metallen nimmt daher die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark zu.
- Der Diamant ist ein Beispiel für einen Isolator. Das vollständig gefüllte Valenzband ist durch eine 5 eV breite verbotene Zone vom Leeren Leitungsband getrennt. In den anderen Elementen der 4. Hauptgruppe wird die verbotene Zone schmaler und es entsteht Halbleitung. Mit abnehmender Breite der verbotenen Zone nimmt die Energie ab, die erforderlich ist, Bindungen aufzubrechen und Elektronen aus den sp^3 -Hybridorbitalen zu entfernen. Beim grauen, nichtmetallischen Zinn sind die Bindungen bereits so schwach, daß bei 13 °C Umwandlung in die metallische Modifikation erfolgt.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

Diamant Struktur	Verbotene Zone
Kohlenstoff	5,3 eV
Silicium	1,1 eV
Germanium	0,72 eV
graues Zinn	0,08 eV