

## 6 Nichtmetall-Atome - Verknüpfung zu Molekülen und Gittern

Im Band 1 ist die Art der Bindekräfte als “Druckknopfbindung” bereits beschrieben worden: Normung, Teilchenabstände als Bindungslängen, Kombinationssystematik und die Information anhand chemischer Buchstabensymbole wurden dort eingeführt. Wie in den anderen Bänden folgen wir dem Ziel, die jeweiligen Gitter- oder Molekülstrukturen so deutlich zu beschreiben, dass sie vom Leser nachvollzogen oder gar konkret mit Baukästen bzw. mit Kugeln und Klebstoff nach gebaut werden können.

Die Nichtmetall-Atome, denen wir in einer ersten Modellvorstellung eine feste Zahl von “Druckknopfbindungen” zugeordnet haben, verhalten sich leider nicht so konstant wie beschrieben: eine ganze Reihe von Atomen können die Anzahl ihrer Bindefähigkeiten wechseln! Das hängt offensichtlich vom angebotenen Bindungspartner und den herrschenden Bedingungen ab, beispielsweise von Druck und Temperatur. Diese Bedingungen werden jeweils durch experimentelle Untersuchungen im Labor ermittelt - sie sind bei der speziellen Beschreibung einer Substanz und deren Teilchenkombination jeweils genau anzugeben.

### 6.1. Atome - Atome: räumlich gerichtete Bindefähigkeit

Die nahezu zweihundert Jahre der Beobachtungen im chemischen Labor haben ergeben, dass beispielsweise für die Elemente Schwefel und Stickstoff gilt: ein S-Atom betätigt überwiegend zwei, vier oder sechs Bindefähigkeiten, ein N-Atom drei und fünf. Trotz des Wechselns dieser Bindefähigkeiten sind aber doch Regelmäßigkeiten zu beobachten: Nichtmetall-Atome unterschreiten im allgemeinen einen Minimalwert von Bindefähigkeiten nicht, beim S-Atom ist es die Bindefähigkeit zwei. Ebenfalls überschreiten sie einen bestimmten Maximalwert in der Regel nicht, beim S-Atom die Bindefähigkeit sechs. Mit diesen Einschränkungen wird das Kombinationssystem weitaus übersichtlicher als ohne sie. Ein Atom mit einer einzigen Bindefähigkeit, eines mit sieben oder acht Bindefähigkeiten kann dann eben kein S-Atom sein.

Weiterhin wird die Kenntnis der Anzahl der Bindefähigkeiten dadurch erleichtert, dass diese mit der Stellung des Atoms im Periodensystem gekoppelt sind. Die maximale Bindefähigkeit wird in der Regel durch die Hauptgruppe angegeben, in der das betreffende Atom zu finden ist. Sie beträgt beispielsweise beim Xe-Atom 8, beim Cl-Atom 7, beim S-Atom 6, beim N-Atom 5, beim C-Atom 4.

Die minimale Bindefähigkeit findet man in der Regel, wenn man die Hauptgruppenzahl von der Zahl 8 abzieht. Sie lautet beispielsweise für das Xe-Atom 0, für das Cl-Atom 1, für das S-Atom 2, für das N-Atom 3, für das C-Atom 4. Ein Atom mit zwei gerichteten Bindefähigkeiten kann daher im allgemeinen kein N- oder P-Atom sein. Diese Systematisierung stellt zwar keine Gesetzmäßigkeiten dar, sondern Regeln, die Grenzen und Ausnahmen besitzen:

**Regel 1: Die Atome von der 4. bis zur 8. Hauptgruppe betätigen mindestens so viele gerichtete Bindefähigkeiten wie die Zahl 8 minus Nummer der Hauptgruppe.**

**Regel 2: Die Atome von der 4. bis zur 8. Hauptgruppe betätigen maximal so viele gerichtete Bindefähigkeiten, wie die Hauptgruppennummer angibt.**

Als Ausnahmen von dieser Regel sollte man von Anbeginn zur Kenntnis nehmen: Das H-Atom (der 7. Hauptgruppe zugeordnet) betätigt immer nur eine Bindefähigkeit. Das O-Atom betätigt meistens ebenfalls nur die minimale Bindefähigkeit, also zwei. Die Atome der 8. Hauptgruppe, der Edelgase, betätigen überhaupt fast niemals ihre Bindefähigkeiten: Bekannt sind bisher nur Kombinationen der Atome des Kryptons und Xenons mit anderen Atomen. Bisher wurden Xe-Atome als einzige Edelgas-Atome beobachtet, die die maximale Bindefähigkeit 8 erreichen.

## 6.2. Verknüpfung von Nichtmetall-Atomen gleicher Art

Will man ausschließlich Atome gleicher Art mit gerichteten Bindefähigkeiten zusammen knüpfen, kann man sich an folgende allgemeine Regel halten:

**Regel 3: Verbinden sich Atome gleicher Art mit gerichteten Bindefähigkeiten, so betätigen die Atome immer nur ihre minimale Bindefähigkeit.**

Diese Regel schränkt in vielen Fällen die Kombinationsmöglichkeiten der Nichtmetall-Atome erheblich ein und lässt Rückschlüsse auf die entstehenden Moleküle zu. Je weniger Bindefähigkeiten ein Atom besitzt, desto einfacher muss dann auch die Molekülkonstruktion sein. Cl-Atome (7. Hauptgruppe) mit jeweils nur einer Bindefähigkeit werden einfachere Moleküle bilden als C-Atome (4. Hauptgruppe) mit jeweils vier Bindefähigkeiten. Das wird uns der folgende Gang durch die gemeinsamen Verknüpfungen der Atome in den Hauptgruppen zeigen.

### 6.2.1 Atome der 8. Hauptgruppe

Die minimale gerichtete Bindefähigkeit der Edelgas-Atome Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon ist Null. Daraus ergibt sich bei Anwendung unserer Regel zwangsläufig, dass diese Atome keine Moleküle bilden. Sie besitzen lediglich sehr kleine ungerichtete Restbindefähigkeiten, mit denen sie sich nur nach Art der Metall-Atome zu Gittern mit der Koordinationszahl 12 zusammensetzen können und bei sehr tiefer Temperatur Kristalle bilden.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass nur die “abgesättigten” Kombinationen einer bestimmten Anzahl von Atomen als Moleküle bezeichnet werden. Allerdings besitzen sie trotz dieser Absättigung noch ungerichtete Restbindefähigkeiten, die unter bestimmten Bedingungen zu einer Verknüpfung von unvorstellbar vielen solcher Moleküle zu einem Molekülgitter, also einem Kristall führen können. Das wird uns in einem späteren Kapitel beschäftigen.

### 6.2.2 Atome der 7. Hauptgruppe

Der gemeinsame Name der Elemente in der 7. Hauptgruppe lautet “Halogene”: Salzbildner. Die minimale gerichtete Bindefähigkeit der Halogen-Atome beträgt eins. Insofern lassen sich immer nur zwei Atome miteinander verknüpfen, dann sind die Bindekräfte gegenseitig voll beansprucht, sie sind “abgesättigt”. Ein drittes Atom ist nicht mehr anknüpfbar. In einem früheren Kapitel haben wir diese paarweise verknüpften Atome bereits kennen gelernt und deren Form als “Hantel” bezeichnet:

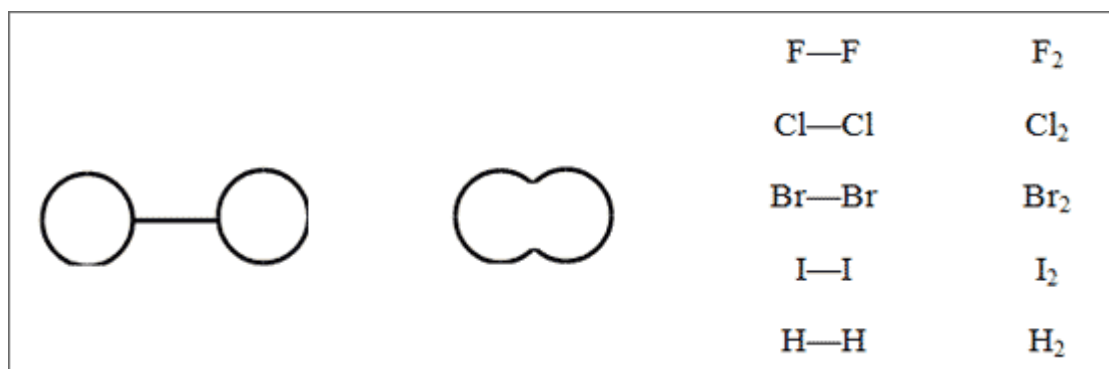


Abb. 6.1: Modelle zur Verknüpfung von Nichtmetall-Atomen gleicher Art mit einer Bindefähigkeit

Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod sind aus solchen Hantel-förmigen Molekülen aufgebaut (vgl. Abb. 6.1). Es sind die einfachsten Moleküle, die wir kennen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich der Wasserstoff als Element der 7. Hauptgruppe im Vergleich der Stoffeigenschaften zu den sogenannten typischen Halogenen Fluor, Chlor, Brom und Jod in vielen Fällen andersartig verhält. In der Kombinationsfähigkeit schließen sich H-Atome mit der Bindefähigkeit 1 genau den Halogen-Atomen an (vgl. Abb. 6.1). Allerdings können H-Atome im Gegensatz zu den Halogen-Atomen die Anzahl von gerichteten Bindefähigkeiten nicht variieren - sie bleibt immer eins.

### 6.2.3 Atome der 6. Hauptgruppe

Die Elemente bzw. Atome der 6. Hauptgruppe tragen den Sammelnamen "Chalkogene": Erzbildner. Die wichtigsten und häufigsten Vertreter sind Sauerstoff und Schwefel. Selen (Se) und Tellur (Te) sind selten, ihre Teichenkombinationen werden aber oftmals in der Elektroindustrie verwendet. Polonium (Po) ist auf der Erde nur in Spuren vorhanden, mit diesem Element werden wir uns nicht weiter befassen.

Die Atome von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur betätigen minimal zwei Normbindefähigkeiten. Die beim Koppeln entstehenden Konstruktionen werden nun wesentlich davon abhängen, an welcher Stelle die zweite Normbindefähigkeit am Atom im Vergleich zur ersten angreift. Beide Kraftwirkungen könnten entweder genau gegenüber wirksam sein oder in einem bestimmten Winkel.

Unzählige Messungen an Substanzen bzw. Teilchenkombinationen im Labor haben im Durchschnitt einen Winkel der Normbindefähigkeiten von  $109,5^\circ$  ergeben - die besondere Bedeutung dieses Winkels als Tetraederwinkel werden wir bei der Betrachtung der 4. Hauptgruppe näher erläutern. Zunächst ist nur festzuhalten, dass die beiden Normbindefähigkeiten bzw. Kraftwirkungen eines Atoms 6. Hauptgruppe einen bestimmten Winkel bilden. Dieser Winkel von  $109,5^\circ$  ist bei den üblichen Molekülbaukästen berücksichtigt. Je anspruchsvoller ein Molekülbaukasten ist, desto mehr Sorten unterschiedlicher Kugeln wird er enthalten, die sich in den Winkeln der Druckknöpfe unterscheiden. Dadurch ist dann eine Vielfalt von Modellen verschiedener Moleküle konstruierbar, die den Messungen an den echten Molekülen genau entsprechen. Für unsere Belange genügt aber zunächst der übliche Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ .

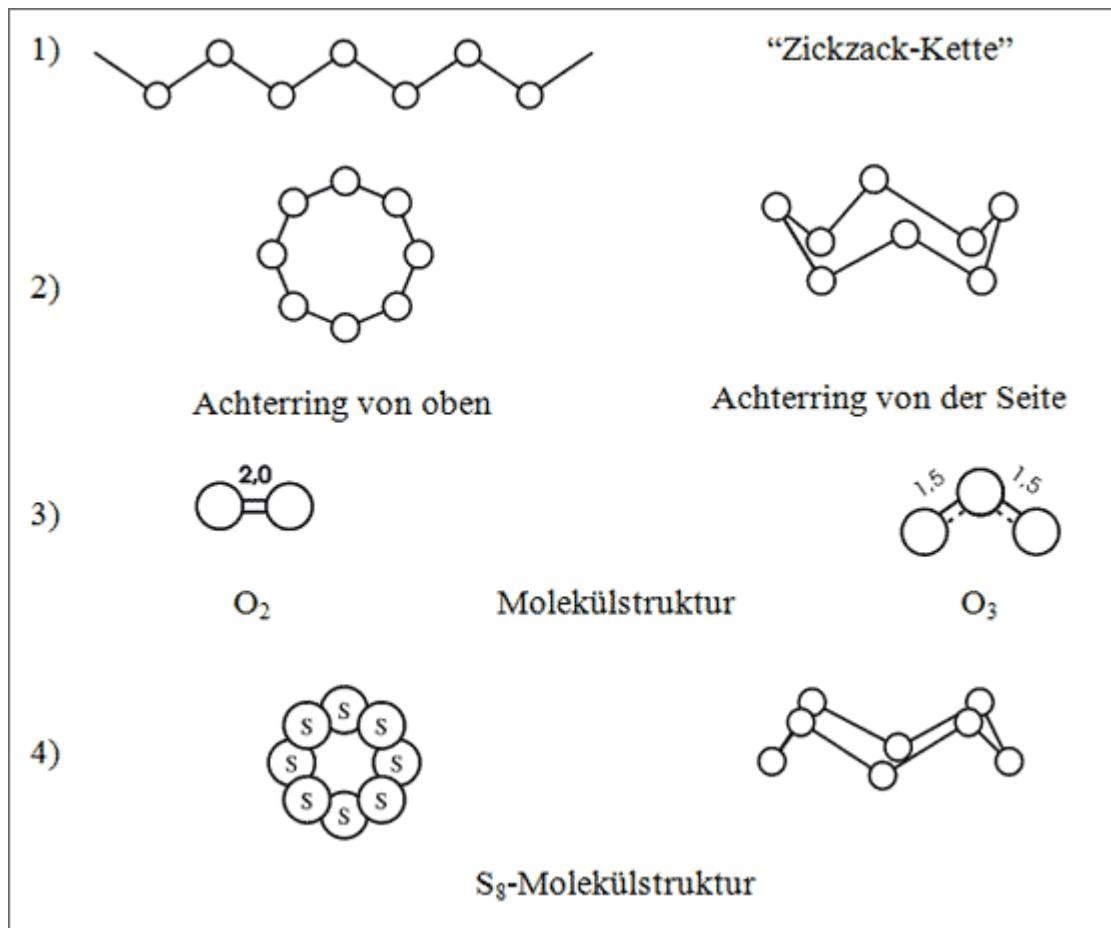


Abb. 6.2: Modelle zur Verknüpfung von Atomen mit zwei Bindefähigkeiten

Bei den Halogen-Atomen ist infolge einer einzigen gerichteten Bindefähigkeit nur eine einzige Molekülkonstruktion, nämlich die Hantel, möglich. Infolge der beiden gerichteten Normbindefähigkeiten an den Atomen erhalten wir jedoch drei prinzipiell unterschiedliche Konstruktionen von Molekülen: Ketten, Ringe und Hanteln.

**Ketten.** Durch Aneinanderkoppeln der Atome erhält man Ketten, die allerdings wegen der winklig angeordneten Kraftwirkungen am Atom „zick-zack-artig“ verlaufen, also Zickzack-Ketten sind (vgl. (1) in Abb. 6.2). Diese Ketten können lang oder kurz sein. Leider bleiben zunächst die Bindefähigkeiten am Anfang und am Ende der Kette ungesättigt - in der Praxis werden zur Absättigung an den Enden einer Atomkette oft irgendwelche anderen Teilchen angehängt, beispielsweise H-Atome. Sie fallen bei sehr langen Ketten von Zehntausenden von Atomen kaum ins Gewicht und werden deshalb nicht mit betrachtet.

Je kürzer die Kette allerdings wird, desto sorgfältiger muss man im Labor untersuchen, ob die endständigen Atome für das Gesamtverhalten des Moleküls eine Rolle spielen. Wenn die

Kettenlänge nur drei Atome zählt, tragen die beiden Endpartner natürlich ganz erheblich zu den Eigenschaften des Moleküls bei - in solchen Fällen sind die beiden End-Atome immer mit anzugeben. Manchmal werden die endständigen Bindefähigkeiten in die Kette "hineingeklappert", so dass sich die Bindekraft innerhalb der Kette von Atom zu Atom etwas über eine Normbindefähigkeit hinaus erhöht. Das wird für ein besonderes Sauerstoff-Molekül eine Rolle spielen.

**Ringe.** Beim Bauen von Ketten mit dem Molekülbaukasten bietet es sich fast von selbst an, die beiden Enden der Ketten miteinander zu verknüpfen: auf diese Weise erhalten wir Ringe. Sie werden durch einige Atomsorten realisiert. Wenn wir wiederum beachten, dass die Ketten gewinkelt sind, dann ist es selbstverständlich, dass auch die Ringe in sich gewinkelt sind (vgl. (2) in Abb. 6.2).

Die Größe der Ringe - also die Anzahl von Atomen, die einen Ring bilden - kann verschieden sein. Die kleinen Ringe mit bis zu vier Atomen sind allerdings sehr "verspannt", sie sind deshalb in der Laborpraxis nur schwierig herzustellen. Sehr große Ringe sind mit dem Baukasten leicht zu fertigen - als Modell ist so eine Kette von 30 und mehr Kugeln beweglich und vollkommen unverspannt, man könnte sie sich wie eine Blumenkette um den Hals hängen. In der Laborpraxis liegt das Problem darin, dass sich die beiden Enden einer langen Kette nur sehr schwer oder gar nicht finden. Man muss sich einen Topf mit langen Spaghetti vorstellen und den einzelnen Spaghettinudeln den Auftrag geben, sich ihre eigenen Enden zu suchen und diese dann zu verknüpfen! Ein äußerst schwieriges Unternehmen! In der Praxis sind deshalb derartig große Ringe schwierig zu realisieren - Ringe mit einer Anzahl von 5 bis zu 8 Atomen kommen deshalb am häufigsten vor.

**Hanteln mit Doppelbindung.** Obwohl die beiden Normbindefähigkeiten ihre Wirkung im allgemeinen gewinkelt zeigen, können sich die beiden Bindefähigkeiten auch zu einer gemeinsamen Bindung zusammenschließen. Gleichsam wie die beiden winkelig abstehenden Zöpfe einer Mädchenfrisur zu einem einzigen, dicken Zopf zusammengeflochten werden können, so gehen die beiden Normbindefähigkeiten eines Atoms zu einer gemeinsamen Bindung zusammen: zwei Atome mit jeweils zwei Normbindefähigkeiten binden sich in Form einer Doppelbindung (vgl. auch Band 1). Bei einer Doppelbindung handelt es sich demnach um eine einzige Bindung von Atom zu Atom, die aber von zwei Normbindefähigkeiten gebildet wird. Bei den Atomen der 6. Hauptgruppe, die nur diese zwei Normbindefähigkeiten besitzen, erhält man dann einfache Hanteln (vgl. (3) in Abb. 6.2).

Wir kennen damit drei prinzipielle Verknüpfungsmöglichkeiten der Atome mit zwei Normbindefähigkeiten: Hanteln, Ringe und Ketten. Die Laborpraxis hat nun gezeigt, dass nicht bei jeder der Teilchensorten O, S, Se oder Te jede Bauweise gleich beliebt ist. Verfolgen wir die Teilchen der Hauptgruppe von oben nach unten, so ergeben sich folgende Regeln, die für die einzelnen Teilchensorten unterschiedliche Konsequenzen haben:

**Die Tendenz zur Bildung von Ketten nimmt von oben nach unten zu.**

**Die Tendenz zur Bildung von Hanteln nimmt von oben nach unten ab.**

**Die Tendenz zur Bildung von Ringen ist in der Mitte am besten ausgeprägt.**

**Sauerstoff.** Die O-Atome bilden untereinander im allgemeinen Hanteln: bestens bekannt als O<sub>2</sub>-Moleküle. Ringe von O-Atomen sind unbekannt, Ketten werden nur in Form der O<sub>3</sub>-Moleküle geknüpft: Ozon. Es sei an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen, dass das Ozon-Molekül keinen Ring darstellt. Wenn es einen regelmäßigen Dreiering bilden würde, müsste der Winkel zwischen den Teilchen jeweils 60° betragen und die Abstände von Atom zu Atom müssten alle gleich sein. Das ist aber nicht der Fall: Messungen haben ergeben, dass zwei O-Atome an das mittlere O-Atom im Winkel von 117° und mit einem Abstand von 127,8 pm geknüpft sind.

Das Ozon-Molekül ist nicht einfach zu beschreiben. Eine Einfachbindung müsste den Abstand 148 pm, eine Doppelbindung etwa 120 pm haben: Infolgedessen muss bei einem Abstand von 127,8 pm der Bindungsgrad zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Am besten hat sich bewährt, die beiden Bindungen von Atom zu Atom mit einem Bindungsgrad von 1,5 zu versehen. Dann müssen allerdings dem mittleren O-Atom drei Normbindefähigkeiten zugeordnet werden. Die sechs Normbindefähigkeiten der drei O-Atome sind jedenfalls so verteilt, dass die gleichmäßige Struktur (vgl. (3) in Abb. 6.2) im Labor bestätigt werden konnte.

**Schwefel.** Die S-Atome sind diejenigen, die sich am vielfältigsten knüpfen lassen. Hanteln mit Doppelbindung werden zwar gebildet, in größerem Maße allerdings Ketten und Ringe. Am häufigsten begegnet man Ringen, die aus acht S-Atomen zusammengesetzt sind: S<sub>8</sub>-Moleküle. Denkt man sich dieses ringförmige Molekül als Zickzack-Kette von acht S-Atomen, dann bleibt

im Ring die “auf-ab-auf-ab”- Struktur voll erhalten, von der Seite betrachtet besitzt dieser Ring die Form einer Krone (vgl. (4) in Abb. 6.2). Man kann auch andere Bauweisen konstruieren, indem man die Folge der Atome im Ring mit “auf-ab-ab-auf” wählt, damit erhalte dann dieses ringförmige Molekül andere Eigenschaften. Solche Ringe sind aus der Laborpraxis allerdings nicht bekannt.

Der beschriebene Kronenring wirkt von oben gesehen wie ein regelmäßiges Achteck, wenn man die Mittelpunkte der acht Kugeln in Gedanken verbindet. Anstelle eines Achtecks kann man sich allerdings auch zwei Quadrate übereinandergelegt vorstellen, die gegeneinander um  $45^\circ$  gedreht sind (vgl. (4) in Abb. 6.2).

**Selen, Tellur.** Se- und Te-Atome bilden kaum Hanteln, allerdings sind Ringe ähnlich den Ringen aus S-Atomen bekannt. Am häufigsten werden Ketten mit sehr vielen Se- oder Te-Atomen beobachtet.

#### 6.2.4 Atome der 5. Hauptgruppe

Die 5. Hauptgruppe besitzt keinen besonderen Namen, sie wird meistens nach der ersten Teilchensorte, dem Element Stickstoff benannt: Stickstoffgruppe. Es folgen Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb), Bismut (Bi). Alle genannten Atomsorten betätigen minimal drei gerichtete Normbindefähigkeiten, die alle drei zueinander gewinkelt sind: immer zwei Normbindefähigkeiten bilden zueinander den Winkel von  $\text{ca. } 109,5^\circ$  (vgl. (1) in Abb. 6.3). Man kann sich die Struktur dieser Atomsorten mit ihren Normbindefähigkeiten modellmäßig als eine Pyramide vorstellen, die ein gleichseitiges Dreieck als Grundfläche besitzt.

Bei dieser Hauptgruppe macht sich aber bereits bemerkbar, dass die Trennungslinie, die im Periodensystem die Metall-Atome von den Nichtmetall-Atomen abgrenzt, schräg durch das Periodensystem hindurch gezogen ist. Dadurch werden mehr oder weniger die Hauptgruppen getrennt, so dass der obere Teil der Hauptgruppe zu den Nichtmetallen, der untere zu den Metallen zählt. Dieser Effekt ist bei der 5. Hauptgruppe bereits dadurch ausgeprägt, dass das Bi-Atom auch relativ starke ungerichtete Bindekräfte wie ein Metall-Atom betätigen kann. Derjenige, der unbefangen ein Stück Bismut in die Hand nimmt, wird sofort erklären, es sei ein Stück Metall. Wir werden aber das Bismut als Nichtmetall beschreiben.

Drei Normbindefähigkeiten an einem Teilchen ermöglichen eine große Vielfalt von Teilchenkombinationen, von denen jedoch drei Konstruktionen eine besondere Rolle in der



Praxis spielen. Deshalb wollen wir nur diese drei Grundkonstruktionen herausstellen: Hanteln, Tetraeder und netzartige Flächen.

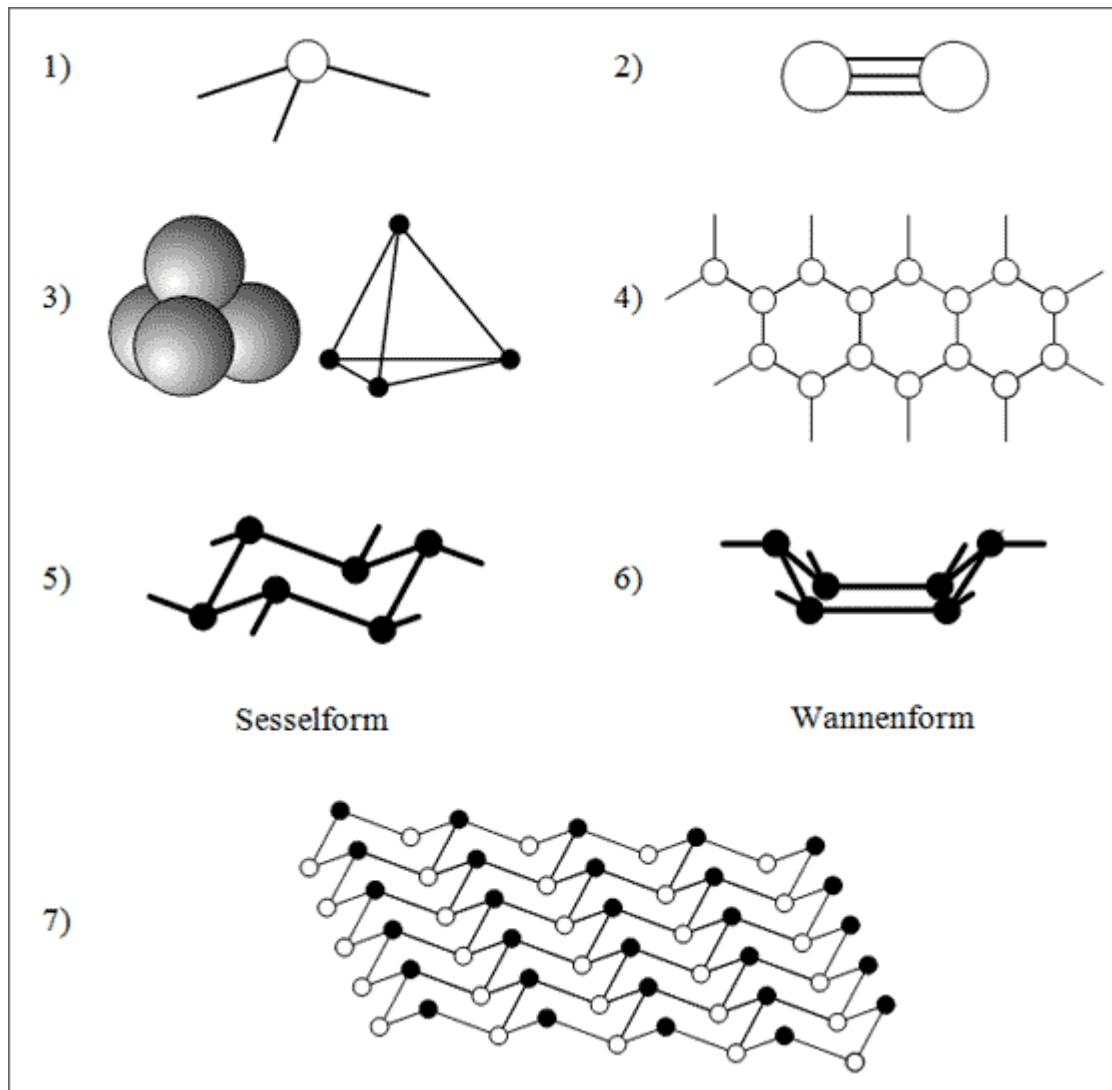


Abb.6.3: Modelle zur Verknüpfung von Atomen mit drei Bindefähigkeiten

**Hanteln mit Dreifachbindung.** Ebenso wie beim O-Atom Normbindefähigkeiten zu einer Bindekraft gebündelt und als Doppelbindung bezeichnet werden, so ist es bei einem Teilchen mit drei Normbindefähigkeiten auch möglich, die drei Normbindefähigkeiten zu einer Bindekraft zu koppeln und als Dreifachbindung zu bezeichnen (vgl. (2) in Abb. 6.3). Auch in diesem Falle handelt es sich um eine einzige Bindung von Atom zu Atom, die von drei Normbindefähigkeiten bewerkstelligt wird.

**Tetraeder.** Vier dicht gepackte Kugeln lassen sich mit Hilfe eines Tetraeders beschreiben, wie er auch in dichtesten Kugelpackungen vorkommt (vgl. Band 2): Jede Kugel berührt bei dieser Konstruktion drei andere Nachbarkugeln (vgl. (3) in Abb. 6.3). Im Gegensatz zu Tetraedern in Kugelpackungen existieren allerdings keine starken Bindekräfte mehr nach außen, denn diese sind bei gerichteten Bindungen abgesättigt. Auf trotzdem vorhandene ungerichtete Restbindekräfte kommen wir später noch zurück. Es ist besonders zu beachten, daß der Bindungswinkel zwischen den Atomen sehr klein ist, nämlich nur  $60^\circ$ . Das bezeichnen wir als ganz erhebliche "Verspannung" der Bindungen, wenn man als Durchschnittswinkel wiederum  $109,5^\circ$  annimmt. Die Bindungen sind deshalb nicht sehr stabil, sie "springen" in der Praxis relativ leicht auf. Aus diesem Grund ist in den meisten Molekülbaukästen dieser Bindungswinkel auch nicht vorgesehen.

**Netzartige Flächen.** Versucht man eine Bauweise zu Ketten wie bei Atomen der 6. Hauptgruppe, dann bleibt an jedem Atom eine gerichtete Bindefähigkeit frei. Durch Nebeneinanderreihen solcher Ketten erhält man flächenhafte Teilchenanordnungen, die aus Sechseringen zusammengesetzt erscheinen (vgl. (4) in Abb. 6.3). Im ersten Moment denkt man an ebene Sechseringe, die wiederum "verspannt" sein müßten, wenn man den Durchschnittswinkel  $109,5^\circ$  zugrunde legt. Deshalb werden solche ebenen Anordnungen von Atomen nicht realisiert.

Bei gewinkelten und deshalb "unverspannten" Sechseringen unterscheidet man allerdings zwei Möglichkeiten: Sesselform und Wannenförmigkeit. Die abwechselnde Folge der beteiligten Kugeln "oben/unten/oben/unten/oben/unten" oder auch "up/down/up/down/up/down" ergibt einen sehr regelmäßig gebauten Ring, er wird als *Sesselform* bezeichnet (vgl. (5) in Abb. 6.3). Kippt man gedanklich den Ring nämlich leicht, so daß vier Kugeln in einer Ebene liegen, kann man sich mit viel Phantasie einen "Opasessel" mit Kopflehne und Fußstütze vorstellen.

Die nicht regelmäßige Abfolge "oben/unten/unten/oben/unten/unten" ist gleichbedeutend mit der Abfolge "unten/unten/oben/unten/unten/oben": diese Form bezeichnet man als *Wannenförmigkeit* (vgl. (6) in Abb. 6.3). Liegen gedanklich wiederum vier Kugeln in einer Ebene, kann man sich mit viel Phantasie eine Badewanne vorstellen. Diese Wannenförmigkeit ist nicht geeignet, eine gleichmäßig aufgebaute netzartige Fläche zu bauen - das ist nur mit Sechseringen der Sesselform möglich (vgl. (4) oder (7) in Abb. 6.3).

Bei den Molekülstrukturen der Elemente der 5. Hauptgruppe, deren Atome jeweils drei

gerichtete Normbindefähigkeiten betätigen, herrschen die drei Konstruktionstypen (2) bis (4) vor, nicht jede Konstruktion wird von jeder Atomsorte in gleicher Weise bevorzugt. Verfolgen wir die Teilchen der Hauptgruppe von oben nach unten, so ergeben sich folgende Regeln:

**Die Tendenz zur Bildung von Hanteln nimmt von oben nach unten ab.**

**Die Tendenz zur Bildung von Tetraedern herrscht in der Mitte vor.**

**Die Tendenz zur Bildung von Sechseck-Flächen nimmt nach unten zu.**

**Stickstoff.** N-Atome für sich allein bilden nur Hanteln mit Dreifachbindung, größere Verbände von N-Atomen mit Einfachbindungen oder Doppelbindungen sind unbekannt.

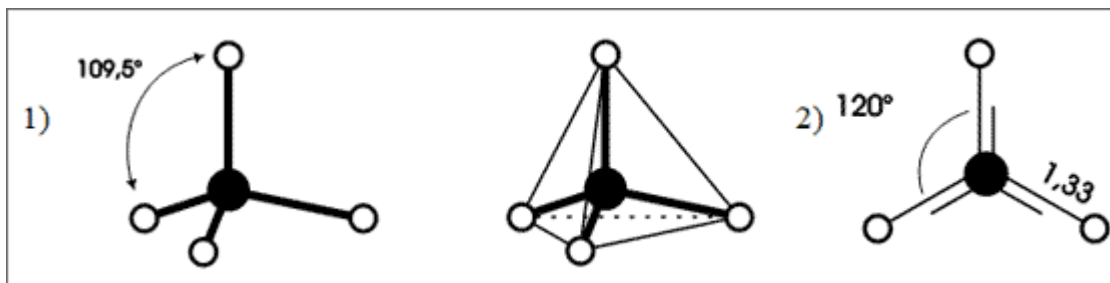


Abb. 6.4: Modelle zur Verknüpfung von Atomen mit 4 Bindefähigkeiten

**Phosphor.** P<sub>2</sub>-Hanteln sind zwar bekannt, aber sie bilden sich in der Praxis nur in unbedeutendem Maße. Dagegen kommen P<sub>4</sub>-Tetraeder vor: sie bauen weißen *Phosphors* auf. Flächige Konstruktionen, an denen Sechseckringe beteiligt sind, bilden sich ebenso leicht: Verknüpft man Sesselformen zu großen Flächen, so hat man die Struktur des *schwarzen Phosphors* vor Augen. Wannenförmige, Sesselförmige und Fünfferringe in kunstvollem Zusammenbau führen zum *violetten Phosphor*. Alle möglichen Ringvarianten, zusammen mit verzerrten Tetraedern, Ketten und vielem anderen mehr, fast eine Tohawabohu-Konstruktion, bildet die Grundlage für den *roten Phosphor*.

Der Spezialist kennt noch mehr Varianten, die aber alle in ihrer Bauweise auf die genannten Grundmuster zurückzuführen sind. Diese Vielfalt beruht auf der besonderen Eigenschaft der P-Atome, die Bindungswinkel stark zu verändern bzw. "verspannen" zu können.

Liegen von gleichen Teilchensorten unterschiedliche Strukturen vor, so werden diese

Strukturvarianten als *Modifikationen* bezeichnet. Die vier genannten Modifikationen, nämlich weißer, roter, violetter und schwarzer Phosphor, besitzen aufgrund ihrer verschiedenen Strukturen sehr unterschiedliche Eigenschaften: insbesondere der weiße Phosphor ist sehr giftig und entzündet sich an der Luft von selbst.

**Arsen.** As-Atome weichen der Bildung von Hanteln möglichst aus, sie verknüpfen sich eher zu Tetraedern und sind das Bauelement des gelben Arsens. Flächenelemente mit Sesselstruktur führen zum üblichen grauen Arsen.

**Antimon.** Hanteln und Tetraeder der Sb-Atome sind zwar bekannt, feste Substanzen dazu aber nicht. Die Grundstruktur des grauen Antimons läßt sich zurückführen auf die Anordnung der Sb-Atome in Flächen mit Sesselbauweise. Das Antimon wirkt bereits sehr metallisch.

**Bismut.** Strukturen mit Hanteln und Tetraedern sind nicht bekannt. Das ebenfalls wie das Antimon sehr metallisch wirkende Bismut ordnet die Bi-Atome in der Form von Flächen mit Sesselbauweise. Die Struktur entspricht der des grauen Antimons, des grauen Arsens und des schwarzen Phosphors.

### 6.2.5 Atome der 4. Hauptgruppe

Die 4. Hauptgruppe besitzt wie die 5. Hauptgruppe keinen besonderen Namen und wird nach der ersten Teilchensorte *Kohlenstoffgruppe* genannt. Dem Kohlenstoff folgen die Elemente Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb). Die Bindekräfte dieser Atome unterscheiden sich noch stärker als bei der 5. Hauptgruppe: Das C-Atom als Anführer der Gruppe besitzt vier gerichtete Normbindefähigkeiten, während Pb-Atome völlig ungerichtete, metallische Bindefähigkeiten besitzen und ein kubisch flächenzentriertes Metallgitter bauen. Wie dieser Übergang innerhalb einer Hauptgruppe zu verstehen ist, werden wir später ausführlich erläutern. Zunächst interessieren uns die Atomsorten C, Si und Ge mit ihren gerichteten Bindefähigkeiten, wobei wir in diesem Zusammenhang auch noch dem Sn-Atom mit aller Vorsicht gerichtete Bindefähigkeiten zuschreiben dürfen.

Die vier Normbindefähigkeiten ordnen sich in der Weise an einem Atom an, dass der Winkel zu jeder benachbarten Bindefähigkeit gleich groß ist: das ist der uns bereits bekannte Winkel von  $109,5^\circ$  (vgl. (1) in Abb. 6.4). Wenn wir alle vier Bindefähigkeiten modellhaft gleich lang machen, ergeben die vier Endpunkte die vier Spitzen eines gedachten Tetraeders. Der Winkel "Spitze-Mittelpunkt-Spitze" von  $109,5^\circ$  wird als *Tetraederwinkel* bezeichnet. Während es mit

drei Bindefähigkeiten nur möglich ist, zweidimensional zu bauen, kann man mit diesen vier tetraedrisch angeordneten Bindefähigkeiten die Teilchen dreidimensional zu räumlichen Gittern verknüpfen.

**Räumliche Kristallgitter einer einzigen Atomart, die sich ausschließlich durch gerichtete Bindefähigkeiten verknüpfen, können nur mit Atomen der 4. Hauptgruppe erhalten werden.**

Obwohl man eine große Vielfalt von Konstruktionsmöglichkeiten mit Atomen, die vier Normbindefähigkeiten betätigen, erwartet, sind nur zwei Grundkonstruktionen an echten Substanzen gefunden worden: Eine Struktur, die zu Flächen führt und eine, die ein räumliches Gitter ergibt. Mit C-Atomen lassen sich beide Konstruktionen verwirklichen, mit Atomen des Siliciums und Germaniums nur die räumliche Struktur. Im Folgenden werden wir beide Konstruktionen anhand der C-Atome beschreiben und erläutern. Die flächenhafte Anordnung der C-Atome führt zur Substanz Graphit und die räumliche zur Substanz Diamant. Graphit und Diamant sind demnach zwei Modifikationen des Kohlenstoffs.

Besonders wichtig in diesem Zusammenhang sind die Möglichkeiten der Bündelung von Normbindefähigkeiten an den C-, Si- und Ge-Atomen. Die Messergebnisse aus dem Labor haben erbracht, dass sich die vier Normbindefähigkeiten des C-Atoms in allen möglichen Varianten gut bündeln lassen, die Normbindefähigkeiten der Si- und Ge-Atome in der Regel aber nicht. Eine Doppel-, Dreifachbindung oder 1,5-Bindung ist zwischen den C-Atomen sehr häufig anzutreffen, zwischen Si-Atomen oder zwischen Ge-Atomen aber praktisch nicht.

Eine Bündelung der vier Normbindefähigkeiten zu drei Bindungsrichtungen ist am C-Atom gängig und leicht zu erreichen. Als Modell dieser Bündelung stellen wir uns wieder eine Mädchenfrisur vor, diesmal aber mit vier Zöpfen. Ein Zopf davon wird aufgelöst, die Haare dieses Zopfes werden anschließend gleichmäßig auf die anderen drei Zöpfe verteilt und eingeflochten. Die Haare der ursprünglich vier Normzöpfe sind somit auf drei Zöpfe aufgeteilt, wobei nun jeder der drei Zöpfe als 1,33 Normzöpfe beschrieben werden kann: Die Summe der Haare bleibt gleich.

In dieser Art können wir uns die Bündelung und Umverteilung der Normbindekräfte am C-Atom vorstellen. Die vier Normbindefähigkeiten werden zu drei Bindekräften, die wir mit je 1,33 Normbindefähigkeiten beschreiben, umfunktioniert. Wie Messungen im Labor ergeben haben, liegen diese drei Bindungen zu je 1,33 Normbindefähigkeiten in einer Ebene und bilden

gegeneinander einen Winkel von  $120^\circ$  (vgl. (2) in Abb. 6.4).

Mit diesen Überlegungen kommen wir auf unsere beiden Strukturen zurück, die dem *Graphit* und dem *Diamanten* zugrunde liegen.

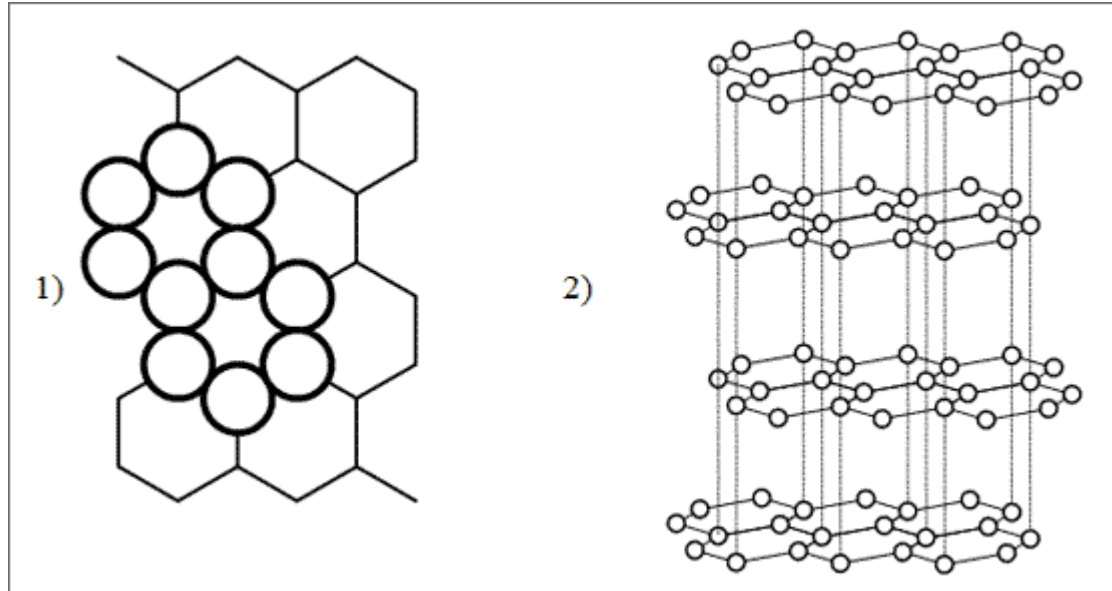


Abb. 6.5: Ebene Flächen von C-Atomen in der Graphitstruktur

**Graphitstruktur.** C-Atome, deren drei Bindefähigkeiten zu drei  $1,33$ -Normbindungen und Winkeln zueinander von  $120^\circ$  umfunktioniert sind, lassen sich mühelos zu regelmäßigen Sechseckringen zusammensetzen. Dabei beträgt der C - C Bindungsabstand  $142\text{ pm}$ : er liegt zwischen dem Abstand für eine C - C Einfachbindung ( $154\text{ pm}$ ) und einer C = C Doppelbindung ( $133\text{ pm}$ ).

Beliebig viele solcher regelmäßiger Sechseckringe verknüpfen sich zu einer ebenen Struktur, die an ein Bienenwabennetz erinnert (vgl. (1) in Abb. 6.5). Die Schichtung dieser "Wabennetze" nach einem bestimmten Muster führt dann zu den jeweiligen Graphitarten. Die übliche Graphitstruktur ist dadurch gekennzeichnet, dass die ebenen C-Schichten versetzt aufeinander liegen (vgl. (2) in Abb. 6.5).

**Diamantstruktur.** Die vorher beschriebenen Sechseckringe mit dem Bindungsgrad  $1,33$  sind eben gebaut, die Sechseckringe mit dem Bindungsgrad  $1,0$  der Einfachbindung gewinkelt (vgl. (7) in Abb. 6.3). Die C-Atome können mit ihren gewinkelten Normbindungen mühelos Sechseringe bauen, sowohl in Sessel als auch in Wannenform (vgl. (5) und (6) in Abb.6.3). Zum Bau der Diamantstruktur werden allerdings keine Sechseckringe in Wannenform

verwendet, sondern ausschließlich solche in Sesselform.

Die Sessel der 4. Hauptgruppe unterscheiden sich von den Sesseln der 5. Hauptgruppe durch zusätzliche Bindefähigkeiten. Zur Ringbildung werden je Atom zwei Bindefähigkeiten beansprucht, so dass bei Atomen der 5. Hauptgruppe je Atom nur eine weitere Bindefähigkeit zur Verfügung steht, während bei Atomen der 4. Hauptgruppe je Atom zwei weitere Bindefähigkeiten vorhanden sind. Beschreiben wir den Sessel in der Atomabfolge einfach mit “auf/ab”, dann liegen die drei “Ab-Atome” in einer Ebene, ein klein wenig höher in einer Ebene die “Auf-Atome”. In dieser Lage zeigt je eine freie Bindefähigkeit der “Auf-Atome” genau senkrecht nach oben, und je eine freie Bindefähigkeit der “Ab-Atome” senkrecht nach unten: pro Ring zeigen also drei Bindefähigkeiten senkrecht nach oben, drei senkrecht nach unten (vgl. (1) in Abb. 6.6)

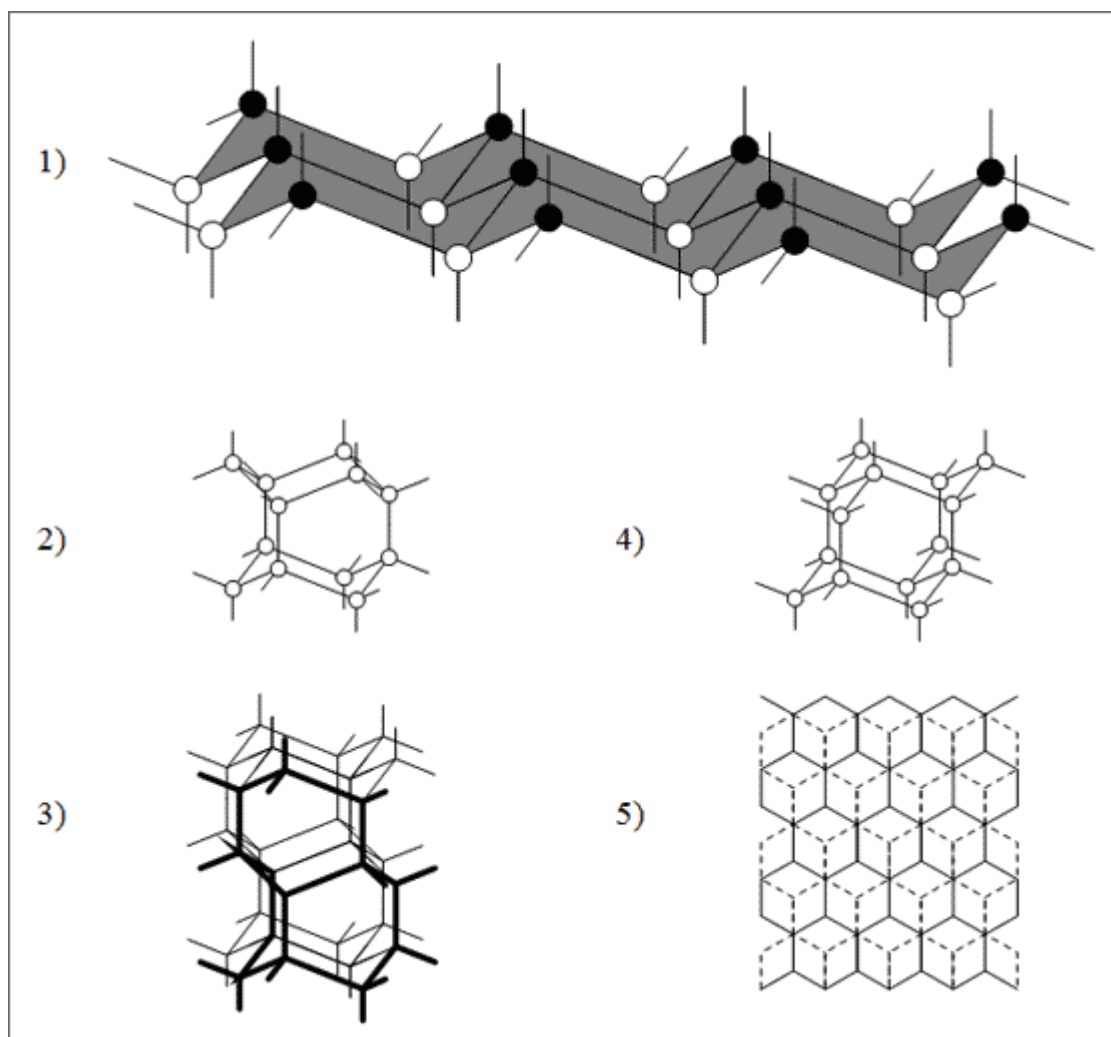


Abb. 6.6: Gewinkelte Flächen von C-Atomen und deren Stapelmöglichkeiten

Stapelt man diese gewellten Wabenflächen übereinander, kann man die Bindefähigkeiten der “Auf-Atome” der unteren Schicht mit den Bindefähigkeiten der “Ab-Atome” der oberen Schicht genau zur Deckung bringen und koppeln. Dabei gibt es aber zwei Möglichkeiten, die jeweils zu einer anderen Struktur und damit zu einer anderen Substanz führen.

1. Stapelmöglichkeit: Die Schichten werden so übereinandergelegt und dann gekoppelt, dass alle Sesselringe genau senkrecht aufeinander liegen. Dabei erhält man *senkrecht* zur Stapelrichtung Sechseckkäfige, von Sesseln gebildet, die sich röhrenartig ausbilden und fortsetzen. Im Modell kann man durch diese Röhren mit der Hand *senkrecht* zu den Sesseln hindurch langen. Wir nennen diese Struktur deshalb “Hindurchlangform” (vgl. (2) und (3) in Abb. 6.6). Betrachtet man bei dieser Hindurchlangform die Ringe, die beim Stapeln neu entstanden sind, so findet man Sechseringe in Wannenform. Diese Struktur, die solche wannenförmigen Ringe enthält, ist *nicht* die des normalen Diamanten und wird von C-Atomen nur sehr selten unter extremen Bedingungen ausgebildet. Sie wird uns später aber bei anderen Teilchensorten begegnen.

2. Stapelmöglichkeit: Die gewellten Wabenschichten aus Sesseln werden so übereinandergelegt, dass über der Mitte eines Sechsrings ein Atom der nächsten Schicht trifft. Dann werden entsprechend der ersten Stapelmöglichkeit die Bindefähigkeiten der “Ab-Atome” mit den Bindefähigkeiten der “Auf-Atome” gekoppelt.

Es entsteht eine räumliche Konstruktion, bei der man allerdings nicht mehr senkrecht durch die Sessel “hindurchlangen” kann. Wir bezeichnen diese Bauweise als “Nichthindurchlangform”. Bei diesem Stapelprozess sind auch die senkrecht entstehenden Sechsringe solche mit Sesselform (vgl. (4) und (5) in Abb. 6.6). *Diese Struktur besitzt der Diamant.* Am Modell kann man erkennen, dass die Bauweise sehr “luftig” ist: sie enthält viele Hohlräume, die Packungsdichte ist nur 34%. Wer einen Diamant kauft, erwirbt für sein teures Geld nahezu 2/3 Hohlräume!

Die Diamantstruktur übertrifft in ihrer Symmetrie viele andere Strukturen und ist deshalb in ihrer Wichtigkeit rang gleich neben dichteste Kugelpackungen einzuordnen. Insofern ist es notwendig, die Diamantstruktur aus vielen Blickwinkeln heraus wieder zu erkennen: sie soll daher dementsprechend *in sieben verschiedenen Beschreibungsweisen* vorgeführt werden.



**Diamantstruktur, 1. Beschreibungsweise.** Es soll hier die Bauanleitung anhand der Sesselflächen gelten, die als 2. Stapelmöglichkeit bereits beschrieben worden ist (vgl. (4) und (5) in Abb. 6.6 und (1) in Abb. 6.7).

**2. Beschreibungsweise.** Wir lösen aus dem Diamantgitter eine Teilstruktur heraus: einen Sessel, die drei "Auf-Atome" der darüberliegenden Schicht und das diese drei Atome verbindende Atom der wiederum darüber liegenden Schicht (vgl. (2) in Abb. 6.7). Dieser Ausschnitt stellt einen völlig regelmäßigen Käfig dar, der aus vier Sesseln gebildet ist: dieser Käfig findet sich in regelmäßiger Abfolge nur im Diamantgitter. Wenn man also mit diesem Käfig das Bauen beginnt und das zugrunde liegende Muster nicht verlässt, erhält man zwangsläufig das Diamantgitter. Dieser Gitterausschnitt ist das Skelett von C-Atomen eines Moleküls, das *Adamantan* genannt wird (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie).

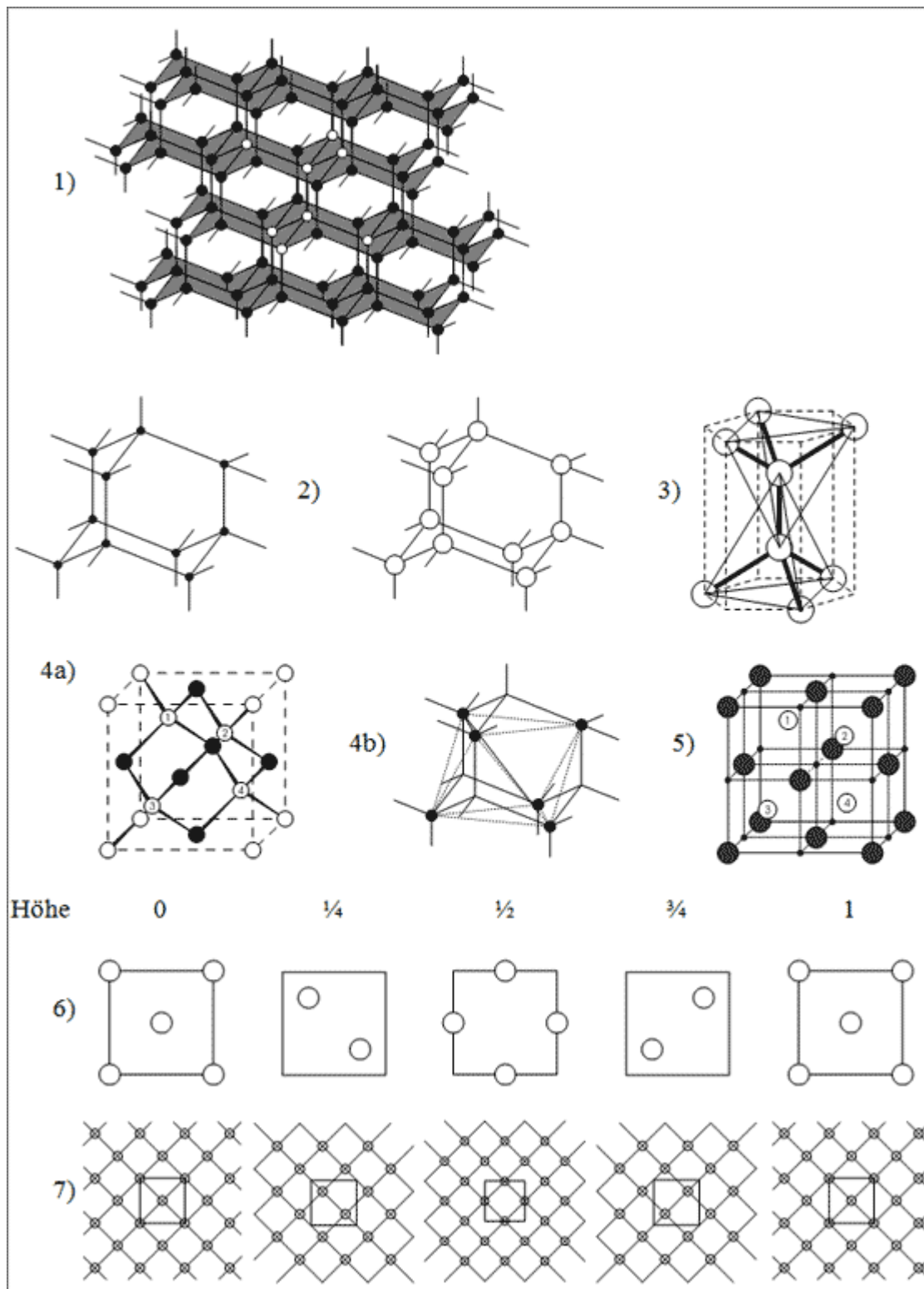


Abb. 6.7: Verschiedene Beschreibungsweisen für die Diamantstruktur

**3. Beschreibungsweise.** Die Koordinationszahl eines C-Atoms im Diamantgitter ist vier: jedes C-Atom ist räumlich regelmäßig, also tetraedrisch von vier anderen C-Atomen gebunden. Dieser Tetraeder, der im Mittelpunkt ein Atom besitzt, wiederholt sich durch das ganze

Diamantgitter. Er wiederholt sich aber auch im Hindurchlangitter, insofern ist *ein* Tetraeder alleine noch keine fertige Beschreibungsweise für das Diamantgitter! Bei genauerer Betrachtung stellt man allerdings fest, dass das Eck-Atom eines Tetraeders gleichzeitig das Zentrum-Atom des nächsten Tetraeders ist. Schneidet man aus einem Diamantgitter zwei benachbarte Tetraeder heraus, erhält man ein Gebilde aus acht Atomen (vgl. (1) und (3) in Abb. 6.7). Man kann es anhand zweier Tetraeder beschreiben, die über die Spitzen so ineinander hineingeschoben sind, dass die beiden Spitzen zum Mittelpunkt des jeweils anderen Tetraeders werden. Diese Formation findet sich in unterschiedlicher Position sowohl im “Nicht-Hindurchlangitter”, als auch im “Hindurchlangitter: Im ersten Gitter sind die gegenüberstehenden Grundflächen der beiden Tetraeder immer gegeneinander um  $60^\circ$  gedreht, im zweiten sind sie in Stapelrichtung deckungsgleich.

Als Beschreibungsweise für den Diamanten kann uns daher nur der Doppeltetraeder mit den um  $60^\circ$  gedrehten Grundflächen dienen: Nimmt man diesen Ausschnitt konsequent als Bauelement, führt dies zwingend zur Diamantstruktur.

**4. Beschreibungsweise.** Wie wir gesehen haben, ist die Diamantstruktur anhand einer regelmäßigen Anordnung von Tetraedern beschreibbar. Da nun Tetraeder je nach Ansicht ein Dreiecks- oder Quadratmuster bilden können, entspricht die senkrechte Aufsicht auf die Sessel dem Dreiecks- bzw. Sechseckmuster. Kippt man nun das Diamantgitter so, dass alle Tetraeder mit zwei Kanten parallel zur Tischebene angeordnet sind, erhält man in der Draufsicht bzw. in der senkrechten Projektion ein Quadratmaschenmuster, das auch als *flächenzentriertes Quadratmuster* beschrieben werden kann. Auf diese Weise kann man einen *flächenzentrierten Würfel* aus dem Diamantgitter herausschneiden.

Die Positionen innerhalb dieses Würfels besitzen die Anordnung der kubisch dichtesten Kugelpackung, in der jede zweite Tetraederlücke besetzt ist. Dieser flächenzentrierte Würfel mit halber Besetzung der Tetraederlücken wird wegen der hohen Symmetrie des Würfels als *Elementarzelle* für das Diamantgitter gewählt (vgl. (4a) in Abb. 6.7, die besetzten Tetraederlücken sind mit den Zahlen 1 - 4 markiert). Dies ist die bekannteste Beschreibungsweise des Diamanten.

Es ist nicht einfach, den flächenzentrierten Würfel in das Gitter ein zu beschreiben, wenn man die Struktur anhand der Sesselbauweise (Beschreibung 1) erstellt hat. Völlig analog ist die Fragestellung, den flächenzentrierten Würfel aus der kubisch dichtesten Kugelpackung zu

isolieren, wenn man mit Dreiecksmaschen bzw. Sechsecksmaschen und Schichtenfolge ABCA gebaut hat. Am übersichtlichsten zeigt sich der Zusammenhang, wenn man vom *Adamantangerüst* (vgl. (2) in Abb. 6.7) ausgeht, das aus 10 C-Atomen besteht. Wählt man davon sechs Atome, so dass kein Atom direkt benachbart ist, bilden diese zusammen einen Oktaeder (vgl. (4b) in Abb. 6.7). Diese sechs Atome sind in der Gesamtstruktur mit denen identisch, die oktaedrisch die Flächenzentren des flächenzentrierten Würfels bilden. Der Würfel steht demnach mit seiner Raumdiagonalen senkrecht zu den Sesselschichten: Jeweils eine Flächendiagonale wird von zwei an den Ecken gekoppelten Tetraedern gebildet, das beiden Tetraedern gemeinsame C-Atom ist das Flächenzentrum.

**5. Beschreibungsweise.** Man kann sich diesen Gitterausschnitt auch anhand des kubisch raumzentrierten Gitters veranschaulichen: Acht kubisch raumzentrierte Zellen werden zu einem großen Würfel zusammengestellt (vgl.(5) in Abb. 6.7). Anschließend werden den acht Teilwürfeln je vier Ecken entfernt, die zusammen einen Tetraeder bilden. Schließlich wird abwechselnd jedes zweite Zentrum der acht Teilwürfel herausgenommen, so dass insgesamt vier Raumzentren 1 - 4 verbleiben (vgl. (4a) der Abb. 6.7).

**6. Beschreibungsweise.** Die kubische Elementarzelle des Diamantgitters enthält genau 18 Positionen für C-Atome (4. Beschreibungsweise): Diese kann man in genau fünf Flächen parallel zur Grundfläche wiederfinden (vgl. (6) der Abb. 6.7). Wir können aus dem Würfel "Scheiben ausschneiden" und deren "Stockwerkshöhe" angeben. Bezeichnen wir die Grundfläche mit der Stockwerkshöhe Null und die identische Deckfläche mit der Höhe 1, dann besitzen zwei Positionen in den Tetraederlücken die Höhe  $\frac{1}{4}$ , die vier Positionen der Flächenzentren der Seitenflächen die Höhe  $\frac{1}{2}$ , die nächsten beiden Positionen in den Tetraederlücken die Höhe  $\frac{3}{4}$ , und die Deckfläche die Höhe 1. Diese fünf Quaderschnitte aus dem Würfel ergeben die eindeutige Information, wie die C-Atome im Diamantgitter anzuordnen und für das gesamte Gitter weiter zu verknüpfen sind.

**7. Beschreibungsweise.** Die Angabe der Atompositionen in Höhenschnitten (6. Beschreibungsweise) ist für manche Fällen noch informativer, wenn man die fünf Höhenschnitte durch eine größere Zahl von nebeneinander und hintereinander gereihten Elementarzellen legt (vgl. (7) der Abb. 6.7): Das Diamantgitter ist durch Stapeln von Quadratmaschen eindeutig darstellbar. Die Ebenen der Quadratmaschen müssen allerdings von Stockwerk zu Stockwerk jeweils um  $\frac{1}{4}$  der Kantenlänge der Elementarzelle in der richtigen Richtung verschoben werden.

**Fullerene.** Es gibt noch weitere Strukturen, die durch Verknüpfung von C-Atomen realisiert werden. So kennt man beispielsweise seit den 80er Jahren eine dritte Modifikationsfamilie des Kohlenstoffs: die Fullerene. Sie enthalten Molekülen, die aus sehr vielen C-Atomen aufgebaut sind und kugelförmig geschlossenen Käfigen gleichen. Im Gegensatz zum metallisch leitenden Graphit und zum isolierenden Diamant sind Fullerene halbleitende Materialien. Sie sind weich wie Graphit, besitzen eine schwarz-braune Farbe und lösen sich in organischen Lösungsmitteln: etwa mit roter Farbe in Benzol oder Toluol.

Das bekannteste Fulleren ist das *Buckminster-Fulleren*: Das entsprechende kugelförmige Molekül ist aus 60 C-Atomen aufgebaut, jedes C-Atom mit drei Bindungen der Normbindfähigkeit 1,33 ist mit drei weiteren C-Atomen verknüpft (vgl. (1) und (2) in Abb. 6.8). Die Struktur gleicht dem Aufbau eines üblichen Lederfußballs aus 12 fünfeckigen und 20 sechseckigen Lederflicken (vgl. (3) in Abb. 6.8): ebenso sind C5-Ringe und C6-Ringe im C60-Molekül verknüpft.

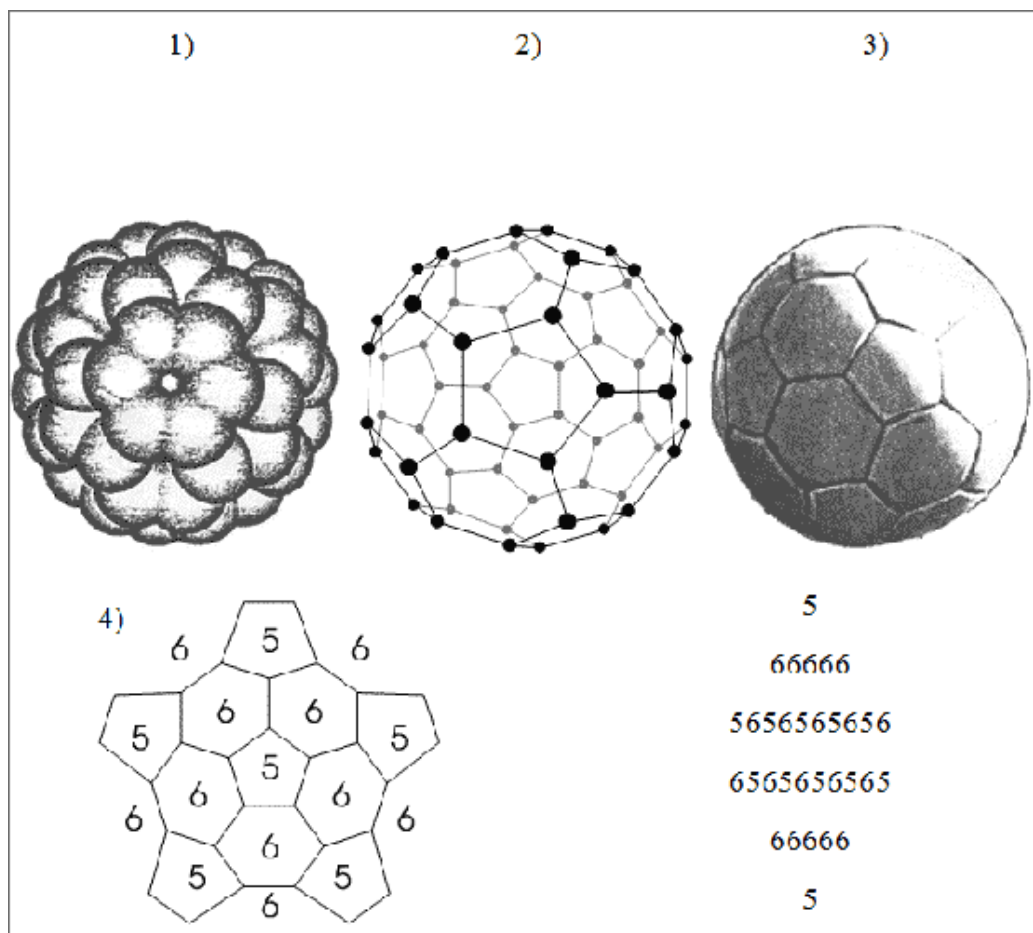


Abb. 6.8: Molekülmodelle für das Buckminsterfulleren-Molekül, Vergleich mit einem Fußball aus fünfeckigen und sechseckigen Lederflicken

Beim Bau des Molekülmodells ist darauf zu achten, dass die C5-Ringe immer isolierte Ringe sind und von jeweils fünf C6-Ringen geformt werden. Beginnt man mit einem Fünfring, so umgibt man ihn mit fünf C6-Ringen (66666). Darauf folgen dann 10 Ringe der Abfolge 5656565656, wiederum 10 Ringe der inversen Abfolge 6565656565. Schließlich sind 5 Sechsringe zu formen (66666), die einen letzten Fünfring bilden (vgl. (4) in Abb. 6.8). Verzichtet man auf die Forderung der isolierten Fünfringe, so lassen sich 1812 Isomere für C60-Moleküle bauen!

**Silicium, Germanium, Zinn.** Si-Atome und Ge-Atome bauen beide nur in einer einzigen Art, nämlich in der Art wie sich C-Atome im Diamantgitter verknüpfen. Auch die Sn-Atome erinnern sich an die eigentliche Verwandtschaft mit den Atomen der 4. Hauptgruppe und setzen sich unterhalb einer Temperatur von 13,2°C in der Art des Diamantgitters zusammen, es wird  $\alpha$ -Zinn genannt. Es gibt oberhalb der genannten Temperatur eine andere Struktur der Sn-Atome, auf die wir später zurück kommen. Sn-Atome realisieren nur keine der bekannten Metallstrukturen - obwohl jedermann das Zinn als Metall kennt.

### Chemische Symbole

Wir haben die Strukturen einiger Moleküle und Gitter kennen gelernt. Es ist nun für den Chemiker viel zu langwierig und aufwendig, im alltäglichen Umgang mit den Substanzen ständig Strukturmodelle zur Hand zu nehmen. Deshalb sind für die Substanzen Symbole eingeführt worden, deren Informationsgehalt gegenüber den Modellen zwar verkürzt ist, die aber einfach und schnell zu handhaben sind. Sie müssen allerdings so ausgewählt werden, dass die gewünschte Information noch erhalten bleibt. Das hängt zum einen vom Zweck der Information ab, zum anderen vom Adressaten, an den die Information gerichtet ist.

Zur Kurzinformation stehen uns zwei Arten von Symbolen zur Verfügung: *Struktursymbole* und *Summensymbole*. Dazu werden die Buchstabensymbole der einzelnen Atomsorten verwendet.

Ein *Struktursymbol* oder eine *Strukturformel* für Moleküle soll folgende Information enthalten:

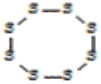
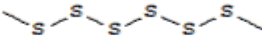
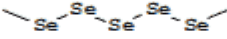

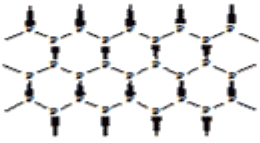
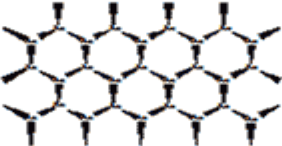
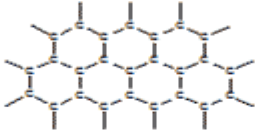
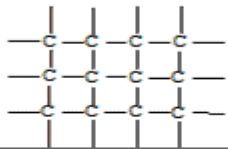
1. Teilchenart
2. Bindungspartner
3. Bindungsgrad

Als zusätzliche Spezialinformation hat sich bewährt:

4. Bindungswinkel

5. Bindungslänge

Im allgemeinen erhält man gut brauchbare Struktursymbole, wenn man die Strukturmodelle der Moleküle auf ein Blatt Papier projiziert und die gerichteten Bindefähigkeiten mit Bindestrichen symbolisiert. Will man keine Aussage über den Bindungsgrad machen, kann man beispielsweise dem Bindestrich Pünktchen unterlegen.

Molekül	Struktursymbol	Summensymbol
Wasserstoff-Hantel	H-H	H <sub>2</sub>
Fluor-Hantel	F-F	F <sub>2</sub>
Chlor-Hantel	Cl-Cl	Cl <sub>2</sub>
Brom-Hantel	Br-Br	Br <sub>2</sub>
Iod-Hantel	I-I	I <sub>2</sub>
Sauerstoff-Hantel	O=O	O <sub>2</sub>
Schwefel-Hantel	S=S	S <sub>2</sub>
Schwefel-Achtring		S <sub>8</sub>
Schwefel-Sechserkette		S <sub>6</sub>
Selen-Fünferkette		Se <sub>5</sub>
Stickstoff-Hantel	N≡N	N <sub>2</sub>
Phosphor-Hantel	P≡P	P <sub>2</sub>
Phosphor-Tetraeder		P <sub>4</sub>
Phosphor-Wabenfläche		(P) <sub>n</sub>
Arsen-Wabenfläche		(As) <sub>n</sub>
Graphit-Gitter		(C) <sub>n</sub> Graphit
Diamant-Gitter		(C) <sub>n</sub> Diamant

Tab. 6.1: Chemische Symbole für Moleküle und Gitter, die aus einer Art von Nichtmetall-Atomen bestehen



Ein *Summensymbol* oder eine *Summenformel* reiht lediglich die Atomsymbole der im Molekül verknüpften Atome auf. Über die Anzahl der zum Molekülbau verwendeten gleichen Atome wird am jeweiligen Atomsymbol rechts unten durch einen kleinen Zahlenindex informiert. Man beachte jedoch, dass aus einem Summensymbol keinerlei Rückschlüsse auf den Bau des Moleküls gezogen werden können. Daher werden Summensymbole oft für sehr kleine und häufig vorkommende Moleküle benutzt, *deren Strukturen jedem Benutzer bekannt sind*. Je größer und unbekannter aber die Moleküle werden, desto weniger wert ist solch ein Summensymbol zur Information. Die in den vorangehenden Abschnitten erläuterten Moleküle und Gitterstrukturen können symbolisiert werden, wie in Tabelle 6.1 angegeben.

Soll anhand des Summensymbols eine große, unbestimmte Menge von Teilchen bezeichnet werden, wird das Symbol eingeklammert und mit einem Buchstabenindex *n* für "große Zahl" versehen. Um die Unterschiede von Graphit- und Diamantgitter zu verdeutlichen, werden diese Namen auch dazu notiert.

### 6.3. Verknüpfung von Nichtmetall-Atomen verschiedener Art

In unserem Rahmen der Kombination von Atomen mit gerichteter Bindefähigkeit stehen uns 17 Atomarten zur Verfügung (vgl. Tabelle 6.2). Die Kombination kann zu Gitterverbänden oder zu Molekülen führen.

3.	4.	5.	6.	7.	Hauptgruppe
				H	
B	C	N	O	F	
	Si	P	S	Cl	
	Ge	As	Se	Br	
		Sb	Te	I	

Tab. 6.2: Nichtmetall-Atome, die sich räumlich gerichtet verknüpfen können

#### 6.3.1 Verknüfungsprinzipien

Einen Verband von verknüpften Atomen, bei dem alle gerichteten Bindefähigkeiten betätigt (abgesättigt) sind, nennen wir *Molekül*. Zur gedanklichen Molekülbildung sind folgende Verknüfungsprinzipien zugrunde zu legen:

- a) Die einzelnen Atome können von der minimalen bis zur maximalen Anzahl alle Normbindefähigkeiten auch entsprechenden Zwischenstufe betätigen.
- b) Die Normbindefähigkeiten der Atome können gebündelt werden, so dass Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder gebrochene Bindungsgrade resultieren.
- c) Einzelne Atome können beliebig mit anderen Arten von Atomen verknüpft werden.
- d) Innerhalb eines Moleküls können auch Atome gleicher Art miteinander verknüpft sein.

Folgende *Regeln zum Verknüpfen einzelner Atomarten* haben sich als hilfreich erwiesen:

- e) H-Atome betätigen immer nur eine Normbindefähigkeit, ein Partner-Atom kann H-Atome nur entsprechend der minimalen Normbindefähigkeit verknüpfen: das S-Atom nur zwei H-Atome, das N-Atom drei, das C-Atom vier H-Atome.
- f) F-Atome betätigen selbst immer nur eine einzige Normbindefähigkeit, eine höhere Anzahl von Normbindefähigkeiten am F-Atom ist nicht bekannt.
- g) Atome mit gerichteter Bindefähigkeit betätigen ihre maximale Normbindefähigkeit sehr häufig in der Kombination mit F- oder O-Atomen. Oder: Will man, dass ein Atom seine maximale Bindefähigkeit betätigt, versucht man es zunächst mit einem Angebot von F- oder O-Atomen.

*Die Anzahl von Normbindefähigkeiten*, die ein Atom im Rahmen des minimalen und maximalen Angebots betätigt, hängt von der "Aktivierung" des Atoms durch die äußeren Bedingungen ab. Dazu zählt hauptsächlich

- die mehr oder weniger starke Bewegung der Atome, die von der Höhe der Temperatur abhängt: sehr große Geschwindigkeiten der Atome bewirken energiereiche Zusammenstöße,
- die Aktivierung der Atome durch Strahlungsenergie, beispielsweise durch Aufnahme von Lichtenergie,
- der mehr oder weniger große, gleichzeitige Ansturm von Teilchen auf ein Atom, den wir

anhand des Drucks oder der Konzentration beschreiben,

- das Angebot von Atomen derselben Atomsorte, die durch wechselseitiges Zusammenstoßen aktivieren können.

Diese äußeren Bedingungen zur Aktivierung der Atome lassen sich im allgemeinen nur durch das Experiment im Laboratorium ermitteln. Insofern muss jede Atomkombination, die man modellhaft aus Modell-Atomen konstruiert hat, im Labor überprüft werden: etwa bezüglich äußerer Bedingungen, bei denen sich die echten Atome tatsächlich wie durch das Modell beabsichtigt zusammensetzen. Diese Bedingungen werden dann in Form von präzisen „Kochvorschriften“ in aufwendigen „Kochbüchern“ zusammengefasst. Wir kommen später darauf zurück.

Durch gegenseitige Kopplung und Absättigung der Bindefähigkeiten ist eine ungeheure Anzahl von Kombinationen zu Molekülen möglich: die gegenwärtig bekannten Strukturen werden auf etwa zwei Millionen geschätzt. Besonders ausgezeichnet ist das C-Atom, das minimal und maximal, also immer vier Normbindefähigkeiten betätigt. C-Atome können sich zusammen mit anderen Atomen mit gerichteten Bindefähigkeiten in Einfach- und Mehrfachbindungen in großer Vielfalt zu langen Ketten, Ringen und Käfigen verknüpfen, wie es keine andere Atomsorte vermag. Am größten Teil der bekannten Moleküle sind daher C-Atome beteiligt. Aufgrund dieser Vielfältigkeit werden die Fragen des Molekülbaues unter Beteiligung von C-Atomen zur „*Organischen Chemie*“ zusammengefasst. Das hat seinen Hintergrund darin, dass in der belebten Natur, sowohl im Tierreich als auch im Pflanzenreich, im wesentlichen nur die Atomsorten C, O, H, N und S verwendet werden, andere Atomsorten nur in untergeordnetem Anteil.

### 6.3.2 Molekülsymbole

Moleküle, die aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzt sind, werden grundsätzlich beschrieben und symbolisiert, wie Moleküle einer Atomsorte.

**Struktursymbole** erhält man, wenn das jeweilige räumliche Strukturmodell des Moleküls auf die Papierebene projiziert wird und die unterschiedlichen Atome anhand der entsprechenden Buchstabensymbole angegeben werden. Je genauer die richtige Struktur aus der symbolischen Information zu entnehmen ist, desto informativer ist das Struktursymbol. *Summensymbole* erhält man durch Aneinanderreihen der verschiedenen Atomsymbole der Atome, die zum

Molekülbau verwendet worden sind. Grundsätzlich kann man sich die Reihenfolge der aufgeführten Symbole selbst aussuchen. In größeren Chemiebüchern und chemischen Enzyklopädien ist die systematische Reihenfolge der Symbole in der Einleitung des Werkes angegeben, damit man Substanzen auf der Grundlage von Summensymbolen auffinden kann.

Die Anzahl der zum Molekülbau verwendeten gleichartigen Atome wird durch einen kleinen Zahlenindex rechts unten am Buchstabensymbol vermerkt. Die Zahl 1 wird dabei meistens weggelassen, weil das Atomsymbol bereits darüber informiert, dass ein Atom dieser Sorte im Molekül eingebaut ist.

Auch hier gilt, dass man aus einem Struktursymbol immer ein Summensymbol durch Abzählen der Atome des Moleküls erhalten kann, nicht aber umgekehrt die Struktur aus einem Summensymbol! Daher sind auch bei Molekülen mit unterschiedlichen Atomsorten die Summensymbole nur mit Vorsicht zu genießen. Letztlich sind sie nur sinnvoll zu verwenden, wenn bei kleineren Molekülen die Struktur hinreichend bekannt ist.

Bilden wir als Beispiel das Struktursymbol und das Summensymbol des Moleküls, das die Kombination von einem C-Atom und vier H-Atomen darstellt. Es heißt *Methan-Molekül*.

In diesem Molekül sind die H-Atome in den tetraedrischen Raumrichtungen am C-Atom angekoppelt, die H-Atome besetzen die Ecken des Tetraeders (vgl. (1) in Abb. 6.9). Die Projektion dieses Tetraeders führt zum Struktursymbol des Methan-Moleküls: dazu stellt man den Tetraeder mit zwei Kanten parallel zur Papierebene auf und erhält deutlich sichtbar alle vier H-Symbole im ebenen Struktursymbol. Wählt man dagegen die Projektion des auf der Dreiecksfläche stehenden Tetraeders, dann überdeckt das H-Symbol auf der Spitze das zentrale C-Symbol. Das Summensymbol lässt sich direkt aus dem Struktursymbol ablesen:  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{CH}_4$ .

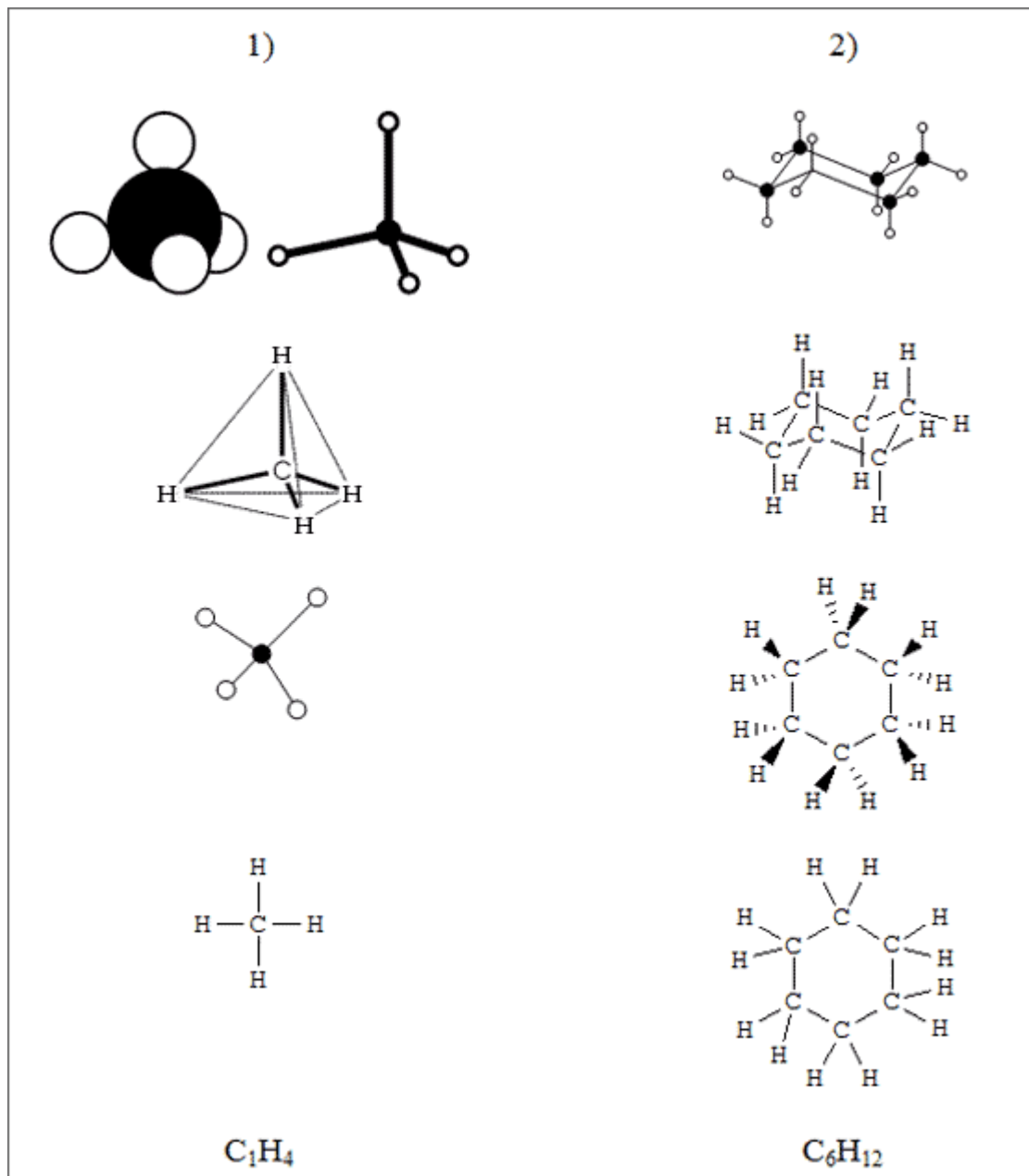


Abb. 6.9: Molekülsymbole am Beispiel der Methan- und Cyclohexanstruktur

Als weiteres Beispiel wählen wir den Sechsering aus C-Atomen, den bereits bekannten “Sessel”. In diesem Fall sind an jedes C-Atom gemäß der zwei freien Bindefähigkeiten zwei H-Atome geknüpft, dieses Molekül heißt *Cyclohexan* (vgl.(2) in Abb. 6.9). Durch Verwendung der Atomsymbole anstelle von Kugeln kann im Struktursymbol weiterhin über die Art der Atome informiert werden. Schließlich erhält man durch Projektion das Struktursymbol als regelmäßiges Sechseck, in dem jede Ecke einem C-Atom entspricht, an das jeweils zwei H-Atome angeknüpft sind. Bei der Variation der Darstellung der Normbindefähigkeiten durch

pfeilartige oder punktierte Striche kann man andeuten, welche Atome unterhalb oder oberhalb der Papierebene liegen sollen. Der Phantasie in der Darstellung sind hier keine Grenzen gesetzt: die Information muss nur eindeutig lesbar sein. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass bereits beim üblichen Struktursymbol mit einfachen Bindestrichen die Information "Wanne oder Sessel" verloren geht. Je größer ein Molekül wird, desto schwieriger wird es, seine Struktur in einem zweidimensionalen Struktursymbol genügend auszudrücken. Zur genauen Information hilft dann nur noch das Bauen eines räumlichen Modells.

Das *Summensymbol* des Cyclohexans lautet  $C_6H_{12}$ : der echten Struktur gegenüber eine traurige Information, unabhängig davon, dass dieses *Summensymbol* nicht einmal eindeutig für das Cyclohexan steht. Denn mit sechs C-Atomen und 12 H-Atomen kann man auch Moleküle mit noch anderer Struktur bauen. Damit werden wir uns im Kapitel "Isomerie" beschäftigen.

Besondere Beachtung sei der Bedeutung der kleinen Zahlenindizes geschenkt. *Sie bedeuten hier 6 C-Atome und 12 H-Atome in einem Molekül.* Selbstverständlich ergibt sich aus dieser Anzahl von Atomen das Verhältnis von C- zu H-Atomen von 1 : 2. Es wäre aber völlig unsinnig, das Cyclohexan mit dem *Summensymbol*  $CH_2$  anzugeben! Darin unterscheiden sich die Zahlenindizes der Moleküle von denen der Legierungen und Salzkristalle: zu diesbezüglichen Strukturen wird lediglich das Teilchenzahlenverhältnis, also ein *Verhältnissymbol* angegeben. Dieses Symbol sagt allerdings weder etwas über die Größe eines Legierungskristalls oder Salzkristalls aus, noch etwas über die Anzahl der verknüpften Teilchen. Ein Molekül ist aber ein fertiger, abgeschlossener Atomverband mit genau definierter Anzahl von Atomen, die üblicherweise angegeben werden.

**Halbstruktursymbole.** Ein *Struktursymbol* auf das Papier zu bringen ist oft schwierig und langwierig, ein *Summensymbol* ist leicht zu schreiben, aber dafür wenig informativ.

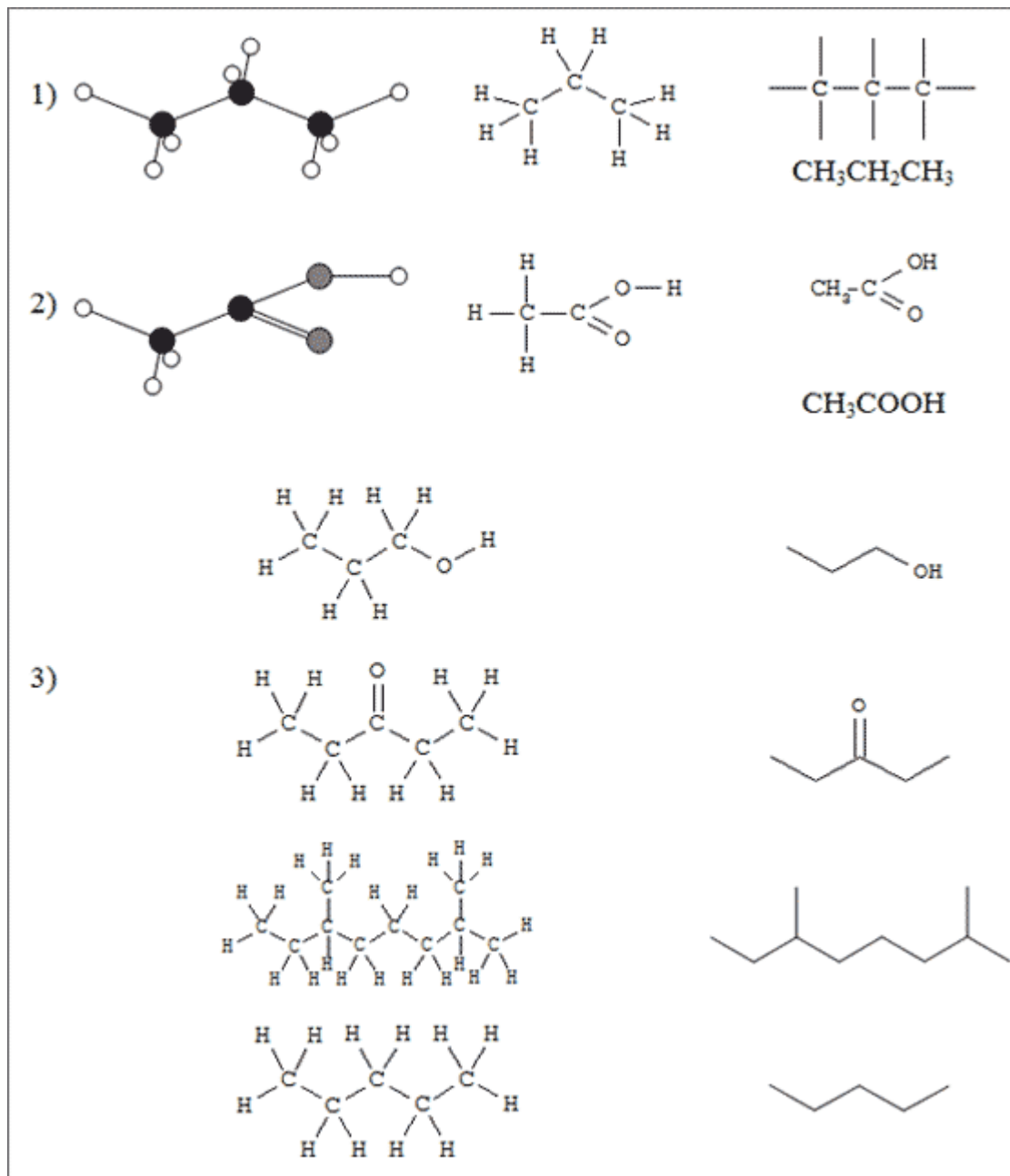


Abb. 6.10: Halbstruktursymbole an einigen Beispielen

Insofern greift man zu einem Kompromiss, indem man bekannte *Teilstrukturen* eines Moleküls angibt und diese dann wie beim normalen Summensymbol aneinanderreicht (vgl. Abb. 6.10). Im Beispiel (1) werden modellhaft drei C-Atome zu einer gewinkelten Kette verbunden, alle noch offenen Bindefähigkeiten mit H-Atomen abgesättigt: Wir erhalten ein Molekül mit dem Summensymbol  $\text{C}_3\text{H}_8$ , die entsprechende Substanz wird *Propan* genannt. Fassen wir die Teilstrukturen an jedem C-Atom zusammen, dann können wir ein Summensymbol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  angeben. Für den Kenner ist es dann klar, dass es sich um eine C-Kette mit

gebundenen H-Atomen handelt.

Knüpft man im Beispiel (2) zwei C-Atome, bindet an das eine drei H-Atome, an das andere mit einer Doppelbindung ein O-Atom und an die noch übrig bleibende Bindefähigkeit ein O-Atom, das ein weiteres H-Atom gebunden hat, so erhält man ein Molekül der Substanz *Essigsäure*.

Mit dem Summensymbol  $C_2H_4O_2$  kann man eigentlich wenig anfangen, in Teilstrukturen gedacht ist das Halbstruktursymbol  $CH_3COOH$ , eine für den Kenner brauchbare Information.

Hiermit wird die Wichtigkeit herausgestellt, dass alle Varianten der Summensymbole im allgemeinen erst brauchbare Information liefern, wenn sie Aspekte der Struktur enthalten.

Struktursymbole können auch auf eine andere Weise vereinfacht werden, sofern der Empfänger der Information die Vereinfachung kennt. So kann man in einer vereinfachten Schreibweise für C-Ketten, die an ihren freien Bindefähigkeiten nur H-Atome tragen, die Atomsymbole weglassen (vgl. (3) in Abb. 6.10). Man beschreibt dann nur das Gerüst von C-Atomen anhand von Zickzackketten, jeder Ecke und den Endpunkten entspricht ein C-Atom mit den zugehörigen H-Atomen. Wenige andersartige Atome, die anstelle von H-Atomen in das Molekül eingebaut sind, werden dann normal mit Buchstabensymbolen zusätzlich angegeben.

### 6.3.3 Einfache Molekülstrukturen

Wie bei den Molekülen, die nur aus einer Atomart zusammengesetzt sind, erhält man auch bei unterschiedlichen Atomsorten mit wachsender Anzahl von Atomen immer mehr und kompliziertere Bauformen: Die Vielfältigkeit ist nahezu unerschöpflich. Daher wählen wir einige sehr häufig vorkommende Bauformen beispielhaft aus, um die *grundsätzlichen Kombinationsmöglichkeiten* herauszustellen und mit geeigneten Symbolen zu beschreiben.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass es eine ganze Reihe von Molekülen gibt, die wir mit unserem Kombinationssystem, also unserem modellhaft gewählten System der Normbindefähigkeiten, nicht beschreiben können. Diese Molekülstrukturen, bei denen es sich vielfach um Kombinationen von Metall-Atomen oder Metall-Ionen und fertigen Molekülen handelt, sind nur mit einer komplexeren Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu systematisieren. Nach Ausschöpfung unserer Kombinationsmöglichkeiten, mit denen wir etwa 90% der für uns gängigen Substanzen erreichen, werden wir später unsere Beschreibungsmethode der Teilchenkombinationen entsprechend erweitern.

In unserem Kombinationssystem mit gerichteten Normbindefähigkeiten kann man die folgende



Auswahl von Strukturen erhalten, diese Auswahl führt von einfachen zu komplizierteren Strukturen.

### 1. Hanteln, zwei Atome

Bei der Kombination jeglicher Teilchensorten innerhalb der 7. Hauptgruppe kann man Hanteln mit Einfachbindung erhalten, die bekanntesten sind diejenigen mit H-Atomen als Partner (vgl. (1) in Abb. 6.11). Man denke aber daran, dass man *nicht immer* Hanteln erhalten muss: beispielsweise lassen sich an ein einziges I-Atom im Zustand der maximalen Bindefähigkeit sieben F-Atome knüpfen. Kombiniert man allerdings konsequent zwei Atome so erhält man immer eine Hantel: HF, HBr, HI, ClBr oder IBr sind Beispiele. Es ist einsichtig, dass der Praktiker meistens die Summensymbole zur Information benützt.

### 2. Doppelhanteln, drei Atome, lineare Konstruktion

Die bekannteste Doppelhantel ist das CO<sub>2</sub>-Molekül, die Kombination aus einem C-Atom und zwei O-Atomen (vgl. (2) der Abb. 6.11). Weitere Beispiele sind die Kombinationen aus einem H-Atom, einem C-Atom und einem N-Atom oder aus zwei N-Atomen und einem O-Atom: HCN- und N<sub>2</sub>O-Moleküle.

### 3. Winkel, drei Atome, nicht lineare Konstruktion

Der nahezu jedem bekannte Winkel ist der "Wasserwinkel", das gewinkelte H<sub>2</sub>O-Molekül des Wassers, bestehend aus zwei H-Atomen und einem O-Atom (vgl. (3) in Abb. 6.11). Bei der so einfachen Struktur und einem oft verwendeten Molekül wird meistens nur das Summensymbol H<sub>2</sub>O verwendet.

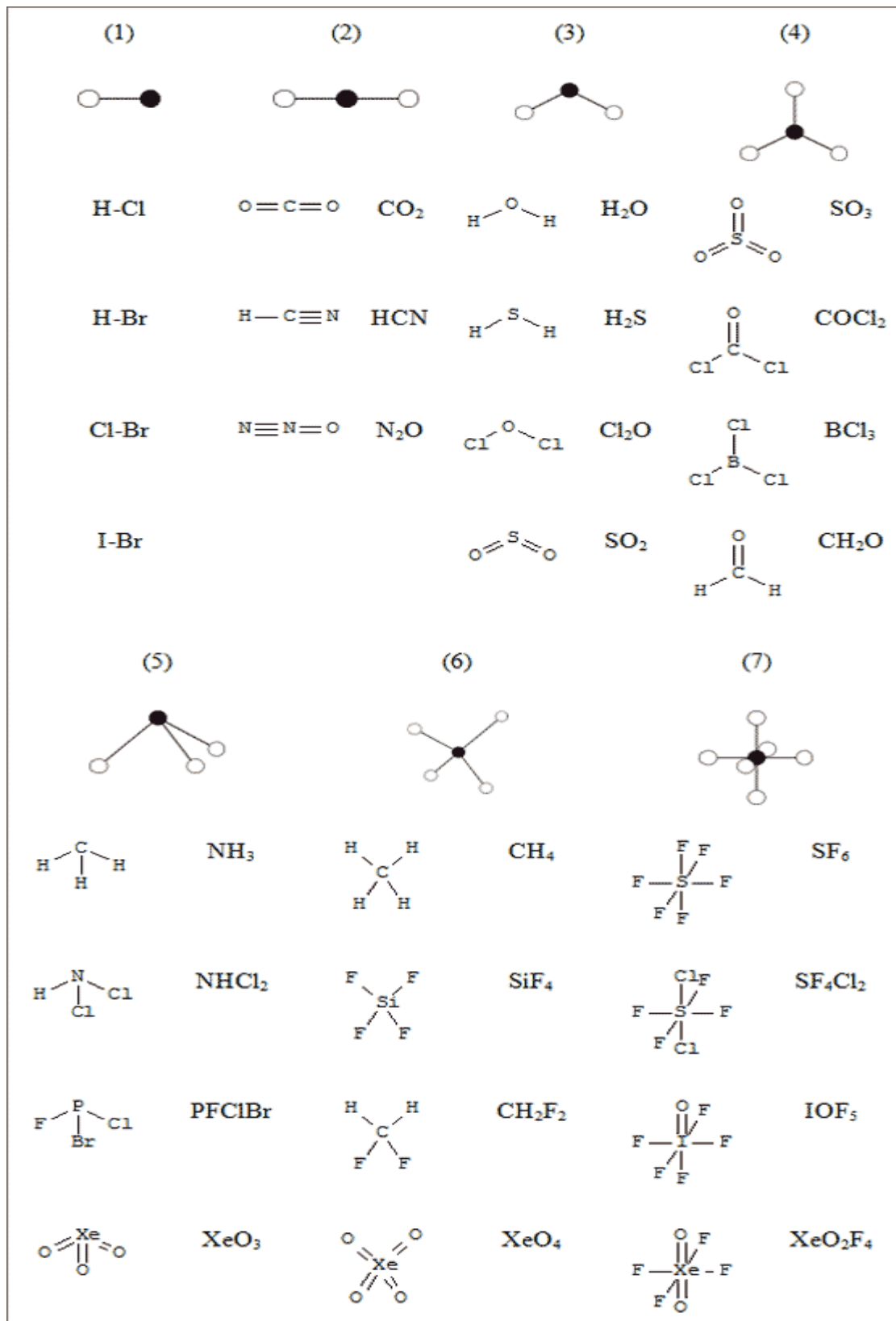


Abb. 6.11: Einfache Molekülstrukturen aus verschiedenartigen Atomen: Hanteln, Doppelhanteln, Winkel, Dreiecke, Pyramiden, Tetraeder und Oktaeder

Das O-Atom gehört in die 6. Hauptgruppe. Die Kombination von H-Atomen mit Verwandten des O-Atoms, die ebenfalls je zwei gewinkelte Normbindefähigkeiten betätigen können, führt insofern wiederum zu winkligen Molekülen. Das Laborergebnis bestätigt das an Beispielen wie  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{H}_2\text{Se}$  (vgl. (3) in Abb. 6.11).

Allgemein wird man auf jeden Fall Winkel erhalten, wenn man Atome der 6. Hauptgruppe im Zustand der minimalen Bindefähigkeit mit Atomen der 7. Hauptgruppe im Zustand der minimalen Bindefähigkeit kombiniert, etwa zum  $\text{Cl}_2\text{O}$ -Molekül (3). Das Molekül mit dem Summensymbol  $\text{Cl}_2\text{O}$  dürfte aber allgemein nicht so bekannt sein, dass die Information ohne Strukturangabe ausreicht.

#### 4. Ebene Dreiecke, vier Atome, Zentrum besetzt

In diesem Fall umgibt sich ein Zentral-Atom mit drei Atomen, die gegeneinander den durchschnittlichen Winkel von  $120^\circ$  einnehmen. Das Molekül ist eben und von oben gesehen ein regelmäßiges Dreieck. Folgende Beispiele seien herausgegriffen (vgl. (4) in Abb. 6.11):

1 S-Atom und 3 O-Atome:  $\text{SO}_3$

1 C-Atom, 1 O-Atom und 2 Cl-Atome:  $\text{COCl}_2$

1 B-Atom und 3 Cl-Atome:  $\text{BCl}_3$

1 C-Atom, 1 O-Atom und 2 H-Atome  $\text{CH}_2\text{O}$  oder  $\text{HCHO}$

Die Summensymbole lassen nicht einmal erkennen, welches Atom das Zentral-Atom ist, welches Atom mit welchem verknüpft ist. Nur Kenner der Moleküle können allein mit den Summensymbolen sinnvoll kommunizieren.

#### 5. Pyramiden, vier Atome, ohne Besetzung des Zentrums

Die bekannteste niedrige Pyramide bildet ein N-Atom, an das drei H-Atome angeknüpft sind, ihr Name ist Ammoniak-Molekül (vgl. (5) in Abb. 6.11). Die Struktur ist allgemein so bekannt, dass das Summensymbol  $\text{NH}_3$  gängiges Informationssymbol ist.

In der Regel werden solche Pyramiden gebildet, wenn man Atome der 5. Hauptgruppe im Zustand ihrer minimalen Bindefähigkeit mit Atomen der 7. Hauptgruppe im Zustand ihrer

minimalen Bindefähigkeit koppelt. Es ist herauszustellen, dass mit diesem einen Satz etwa 80 verschiedene Pyramidenförmige Moleküle beschrieben werden können (vgl. (5) in Abb. 6.11).

## 6. Tetraeder, fünf Atome, mit Besetzung des Zentrums

Als bekanntester Tetraeder gilt ein C-Atom mit vier angekoppelten H-Atomen: die Konstruktion heißt Methan-Molekül, das Summensymbol lautet  $\text{CH}_4$  (vgl. (6) in Abb. 6.11).

Diese Tetraeder werden vor allem von den C-, Si- und Ge-Atomen der 4. Hauptgruppe mit Atomen der 7. Hauptgruppe im Zustand der minimalen Bindefähigkeit gebaut. Dieser Zusammenhang hat bis zu 108 verschiedene Tetraeder-förmige Moleküle zur Folge, wenn man alle Kombinationen mit H-, F-, Cl-, Br- und I-Atomen in Betracht zieht. Auch Xe-Atome der 8. Hauptgruppe bilden mit jeweils vier O-Atomen einen Tetraeder (vgl. (6) in Abb. 6.11).

## 7. Oktaeder, sieben Atome, mit Besetzung des Zentrums

Grundsätzlich müsste man mit den Atomen der 6. Hauptgruppe im Zustand der maximalen Bindefähigkeit zusammen mit Atomen der 7. Hauptgruppe im Zustand der minimalen Bindefähigkeit regelmäßige Oktaeder erhalten. Bei den Atomen S, Se, Te ist dies mit F-Atomen auch möglich: so sind beispielsweise  $\text{SF}_6$ -Oktaeder bekannt (vgl. (7) in Abb. 6.11). Andere Halogen-Atome lassen sich teilweise in einen Oktaeder mit einbauen, solange die vorhandenen F-Atome den Zustand der maximalen Bindefähigkeit des Zentrum-Atoms aufrecht erhalten. Soweit das Summensymbol  $\text{SF}_6$  als Oktaeder bekannt ist, wird es gerne als Kurzinformation verwendet.

## 8. Ketten.

Um die ungeheure Vielfalt dieser Konstruktionsmöglichkeiten überblickbar zu machen, wählen wir anhand der Hauptgruppen einige Beispiele aus, die beliebig zu erweitern sind.

**6. Hauptgruppe.** Die Abneigung der O-Atome, Ketten zu bilden, bleibt auch erhalten, wenn man andere Atome mit heranzieht. Eine bekannte Minikette aus zwei O-Atomen und je einem H-Atom an den Enden heißt Wasserstoffperoxid-Molekül, das Summensymbol lautet  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Das Struktursymbol zeigt, dass die vier Atome zueinander gewinkelt angeordnet sind (vgl. (1) in Abb. 6.12). Die gleichen Ketten existieren für S-Atome, wobei die Anzahl der S-Atome bis

acht betragen kann. Die Summensymbole  $\text{H}_2\text{S}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}_5$  können verallgemeinert werden zu  $\text{H}_2\text{S}_n$ , wenn man damit alle Ketten bezeichnen will. Der kleine Index  $n$  bedeutet dann eine unbestimmte Zahl bis maximal acht, die für das jeweilige Molekül wählbar ist.

Was die O-Atome allein nicht können, bringen sie zusammen mit S-Atomen zustande: S-Atome und O-Atome können sich abwechselnd zu Zickzackketten verknüpfen, wobei zusätzlich an jedes S-Atom zwei weitere O-Atome gebunden werden (vgl. (2) in Abb. 6.12). Somit ist jedes S-Atom eigentlich mit vier O-Atomen tetraedrisch verknüpft: das S-Atom betätigt seine maximale Anzahl von sechs Bindefähigkeiten und sitzt jeweils im Zentrum des von den O-Atomen gebildeten Tetraeders. Die Kette kann beliebig lang sein, Tausende von S-Atomen lang. Im Struktursymbol gibt man nur einige S-Atome umgeben von O-Atomen an, damit der Betrachter eine Vorstellung besitzt, wie es weitergeht.

Zur Bildung eines Summensymbols trennt man die kleinste Einheit der Kette heraus, die sich immer wiederholt, und klammert sie ein. Ein kleiner tiefgestellter Index "viel" ( $n$ ,  $x$ ,  $y$  oder ähnliches) dient der Information "lange Kette". Das sich wiederholende Teilstück ist in unserem Falle das S-Atom mit drei O-Atomen, wenn wir immer zwischen dem S- und O-Atom abschneiden. Das Summensymbol lautet dann  $(\text{SO}_3)_n$ . Dieses Summensymbol darf man nicht mit dem Summensymbol des kleinen, flachen, dreiecksförmigen Moleküls  $\text{SO}_3$  verwechseln! Wer das Struktursymbol verwendet, vermeidet solche unliebsamen Verwechslungen.

**5. Hauptgruppe.** Eine seltene Kette ist die Kopplung von 8 N-Atomen, an die noch C- und H-Atome geknüpft sind (vgl. (3) in Abb. 6.12). Sie soll der Übersicht halber aber nicht vergessen sein, das Summensymbol lautet  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_8$ .

Zu riesigen Ketten lassen sich N- und P-Atome verknüpfen, wenn an das P-Atom noch jeweils zwei Cl-Atome gebunden sind (vgl. (4) in Abb. 6.12). Die P-Atome betätigen dabei die maximale Bindefähigkeit 5 und die N-Atome die minimale Bindefähigkeit 3. Nach Absättigung zweier Bindefähigkeiten durch die beiden Cl-Atome verbleiben dem P-Atom zur Bindung seiner beiden Nachbarn noch drei Bindefähigkeiten, ebenfalls wie einem N-Atom zur Bindung seiner beiden P-Nachbarn. Die drei Normbindefähigkeiten sowohl an den P-Atomen als auch an den N-Atomen werden zu zwei gleichmäßigen Bindungen mit einem Bindungsgrad von 1,5 gebündelt, so dass die Bindekräfte von P-Atom zu N-Atom und damit alle Abstände gleichgroß sind. Auf diese Weise sitzt jedes P-Atom im Zentrum eines Tetraeders, der von je zwei Cl-Atomen und zwei N-Atomen gebildet wird.

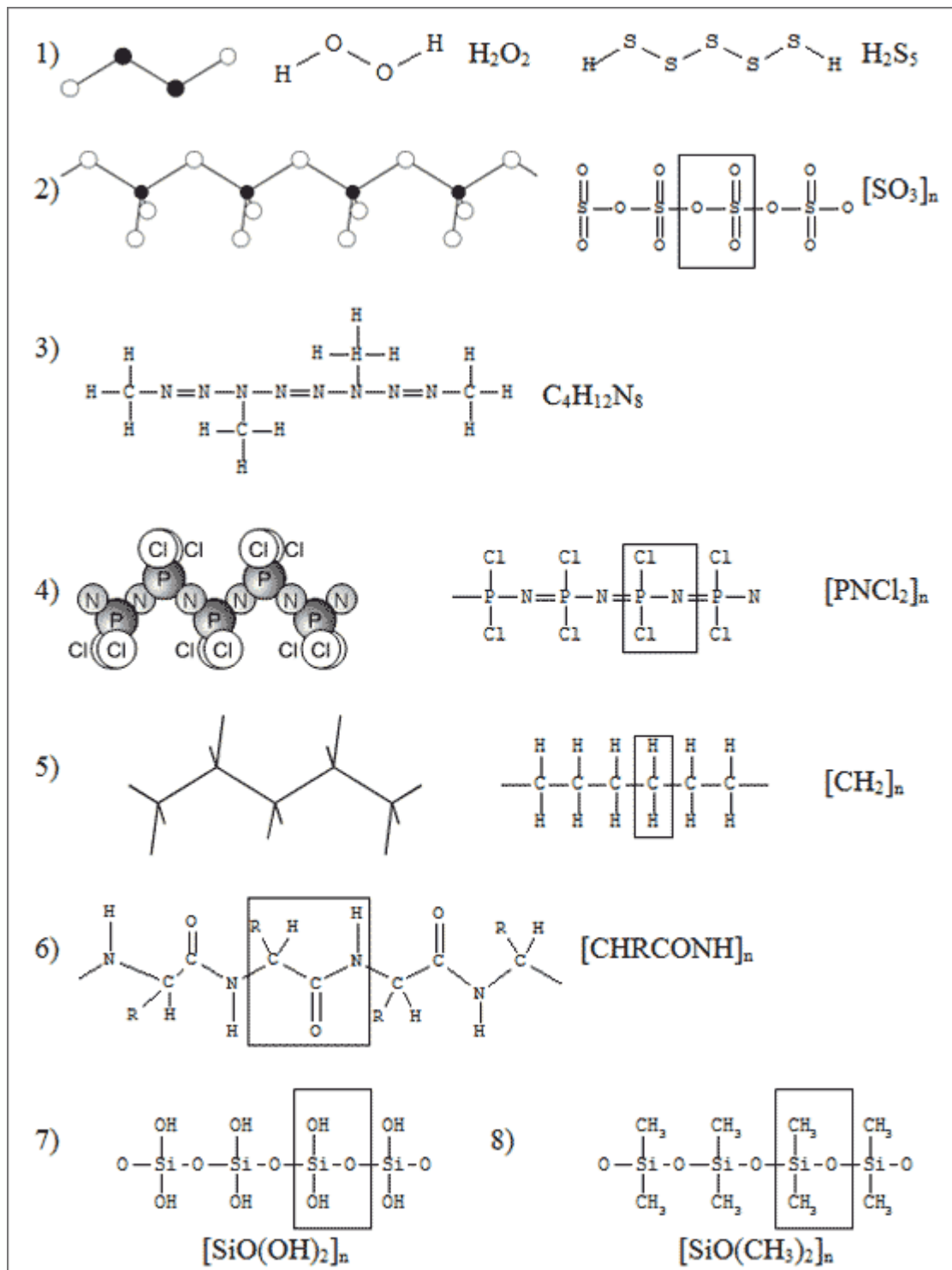


Abb. 6.12: Molekülstrukturen in Form von Ketten

Es bleibt die Frage, wie wir im Struktursymbol den Bindungsgrad 1,5 eintragen wollen. Entweder wir schreiben die Zahl 1,5 über die Bindung: damit ist die Information auch für den Außenstehenden eindeutig. Oder wir geben die Bindungen abwechselnd mit Einfach- und

Doppelbindung in der Art an, als hätten die P- und N-Atome ihre Bindefähigkeiten nicht gebündelt: also anstelle 1,5 - 1,5 - 1,5 usw. 1,0 - 2,0 - 1,0 - 2,0 usw. Diese Informationsart ist einfacher, aber ungenau. Sie ist für den Kenner gedacht, der den Sachverhalt überblickt, nicht aber als Erstinformation für Anfänger. Zur Erstellung des Summensymbols suchen wir wieder den kleinsten sich wiederholenden Strukturteil in der Kette: ein P-, ein N-Atom und zwei Cl-Atome. Eingeklammert und mit einem Index versehen ergibt sich  $(\text{PNCl}_2)_n$  (vgl. (4) in Abb. 6.12).

**4. Hauptgruppe.** Für die C-Atome scheint die Kettenbildung ein besonderes Vergnügen zu sein. Wir können formulieren, dass es für sie "nichts gibt, was es nicht gibt". Besonders bekannt sind die anhand von Einfachbindungen verknüpften C-Atome zu Zickzackketten (vgl. (5) in Abb. 6.12). Mit Geschick könnte man aus einem Diamantgitter solche Ketten heraus isolieren. Von den vier Normbindefähigkeiten eines C-Atoms werden zwei zur Kettenbildung mit den beiden Nachbar-Atomen beansprucht. Zwei Bindefähigkeiten bleiben frei, an die im einfachsten Falle Atome der 7. Hauptgruppe geknüpft werden können. An den C-Atomen der beiden Enden der Kette steht zusätzlich noch die Bindefähigkeit zur Verfügung.

Bilden wir gedanklich verschiedene Ketten, die bis zu Tausenden von C-Atomen lang sein können, und setzen an alle freie Bindefähigkeiten H-Atome, so entstehen die verschiedenen langen Ketten verschiedener Moleküle, deren zugeordnete Substanzen den Sammelnamen *Kohlenwasserstoffe* tragen.

Die längste Kette mit unbestimmter Anzahl von C-Atomen führt zum bekannten Kunststoff *Polyethen*. Sie stellt, wie die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Kettenmoleküle, ein Riesenmolekül dar. Riesenmoleküle gleich welcher Bauart werden als *Makromoleküle* bezeichnet (griech. makros: groß). Zur Bildung des Summensymbols schneiden wir das sich immer wiederholende Stück eines C-Atoms mit zwei daran gebundenen H-Atomen heraus (vgl. (5) in Abb. 6.12). Eingeklammert und mit dem Index "viel" versehen erhalten wir  $(\text{CH}_2)_n$ . Atome an den Enden sind dabei nicht berücksichtigt.

Bei kürzeren Kohlenwasserstoffketten dieser Art werden auch die H-Atome an den Enden im Summensymbol mit angegeben. Die Anzahl der H-Atome in solch einem Molekül ist demnach immer doppelt so groß wie die Anzahl der C-Atome, dazu die beiden H-Atome an den Enden: das Summensymbol für die ganze Klasse der Kohlenwasserstoffe lautet  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Die Klammer bleibt nun weg, weil es sich um ganze, fertige Moleküle handelt, und nicht um

Molekülausschnitte, die sich immer wiederholen.

Das Beispiel für ein Molekül aus dieser Familie mit der “Kettenlänge”  $n = 3$  (es werden nur die C-Atome gezählt), ist das *Propan-Molekül*  $C_3H_8$ : wir haben es zur Erläuterung unserer Struktur- und Summensymbole verwendet (vgl. (1) in Abb. 6.10). Der kleinste Vertreter aus der Familie besitzt die “Kettenlänge” eins, also nur ein C-Atom: es ist das *Methan-Molekül*.

Fügt man an die C-Atome einer beliebig langen Zickzackkette anstelle der H-Atome nur F-Atome, dann erhält man ein Makromolekül, das zum Kunststoff “Teflon” führt: Summensymbol  $(CF_2)_n$  (vgl. (5) in Abb. 6.12).

C-Ketten können auch beliebig “verzweigt” sein. Das bedeutet, dass an einem mittleren C-Atom der Kette ein weiteres C-Atom angefügt wird. Dieses kann durch stetiges weiteres Anknüpfen zur beliebig langen Seitenkette werden. Weiterhin können einzelne C-Atome durch Doppelbindungen oder Dreifachbindungen verbunden werden, man kann zwischen die C-Atome regelmäßig O-, S- oder N-Atome einfügen, der Phantasie in der Kombinationstechnik scheinen hier keine Grenzen gesetzt. Die gesamte Systematik dieser vielseitigen Kombinationstechnik wird in den Lehrbüchern der Organischen Chemie dargelegt. Die Organische Chemie könnte auch „Kohlenstoffchemie“ oder „Chemie der Kombinatorik von C-Atomen“ heißen.

**Brückenatome.** Zur Kurzinformation seien Struktursymbole von Makromolekülen angegeben, die zwischen den C-Atomen Brückenatome enthalten. So sind beispielsweise in einer Polypeptidkette N-Atome als Brückenatome zwischen zwei C-Atome eingebaut (vgl. (6) in Abb. 6.12).

Si-Atome verknüpfen sich nicht in dem Ausmaß wie C-Atome, aber lassen sich über O-Atome als Brücken beliebig zusammensetzen. Eine häufig vorkommende Konstruktion enthält an jedem Si-Atom zwei weitere O-Atome mit bereits gekoppeltem H-Atom, zwei OH-Gruppen. Somit ist das Si-Atom von den O-Atomen tetraedrisch umgeben. Der sich wiederholende Abschnitt des Makromoleküls besteht aus einem Si-Atom, an das zwei OH-Gruppen und ein O-Atom gekoppelt sind (vgl. (7) in Abb. 6.12). Das Summensymbol lautet daher  $(H_2SiO_3)_n$ . Dieses Summensymbol lässt natürlich nicht erkennen, dass die beiden H-Atome an je ein O-Atom geknüpft sind. Wenn wir im Summensymbol trotzdem darauf aufmerksam machen wollen, dass jeweils zwei *OH-Gruppen* vorhanden sind, können wir durch Einklammern der



OH-Gruppe diese wie ein einziges Buchstabensymbol behandeln. Durch Anbringen eines kleinen Zahlenindex rechts unten wird informiert, wie viele OH-Gruppen es sein sollen. Damit man die verschiedenen Klammern nicht verwechselt, können unterschiedliche Formen von Klammern verwendet werden. Das Summensymbol für das Makromolekül sieht demnach folgendermaßen aus:  $[\text{SiO}(\text{OH})_2]_n$ .

In dem eben beschriebenen Makromolekül können wir die OH-Gruppen entfernen und durch andere Atomgruppen ersetzen. Wir nennen den Vorgang "etwas wegnehmen und dafür etwas anderes hin knüpfen" *Substitution*. Als Atomgruppe nehmen wir ein Methanmolekül  $\text{CH}_4$ , dem ein H-Atom fehlt. Der ursprüngliche  $\text{CH}_4$ -Tetraeder ist nun zur flachen  $\text{CH}_3$ -Pyramide mit einer freien Bindefähigkeit geworden, zu einer *-CH<sub>3</sub>-Gruppe*.

Substituieren wir nun die OH-Gruppen durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen, so führt dies zu den Makromolekülen der Kunststoffe mit Namen "*Silicone*" (vgl. (8) in Abb. 6.12). Dieser Name Silicon für einen Kunststoff ist nicht zu verwechseln mit dem englischen Wort "Silicon" für Silicium!

## 9. Ringe

Der Ringbildung sind ebenso wie bei der Kettenbildung kaum Grenzen gesetzt. Orientieren wir uns wieder an den Hauptgruppen. Die Halogen-Atome der 7. Hauptgruppe sind als Ringbildner nicht geeignet und werden nicht diskutiert.

**6. Hauptgruppe.** So wie die S- und O-Atome in abwechselnder Reihenfolge Ketten bilden, können auch Ringe geschlossen werden, wenn am S-Atom noch je zwei zusätzliche O-Atome angeknüpft sind. Der bekannteste Ring besteht aus drei O-Atomen und drei S-Atomen, die sesselförmig angeordnet sein können (vgl. (1) in Abb. 6.13).

So ist jedes S-Atom von zwei "Ring"-O-Atomen und von zwei zusätzlich gebundenen O-Atomen tetraedrisch umgeben. Die Tetraeder sind allerdings etwas verzerrt, weil der Bindungsabstand im Ring größer ist als der Bindungsabstand zu den zusätzlich am S gebundenen O-Atomen. Das bedeutet, dass wir die Bindung im Ring mit einer Einfachbindung und die vom zu jedem zusätzlichen O-Atom mit einer Doppelbindung beschreiben können. Die S-Atome betätigen demnach sechs, die O-Atome zwei Bindefähigkeiten.

Als Summensymbol resultiert  $S_3O_9$ . Wir können aber auch den Ring in sich wiederholende Teilstücke zerlegen, die dann in Klammern mit einem kleinen Index versehen werden. Das sich wiederholende Stück ist ein S-Atom mit drei O-Atomen: daher erhält das Molekül auch häufig das Summensymbol  $(SO_3)_3$ .

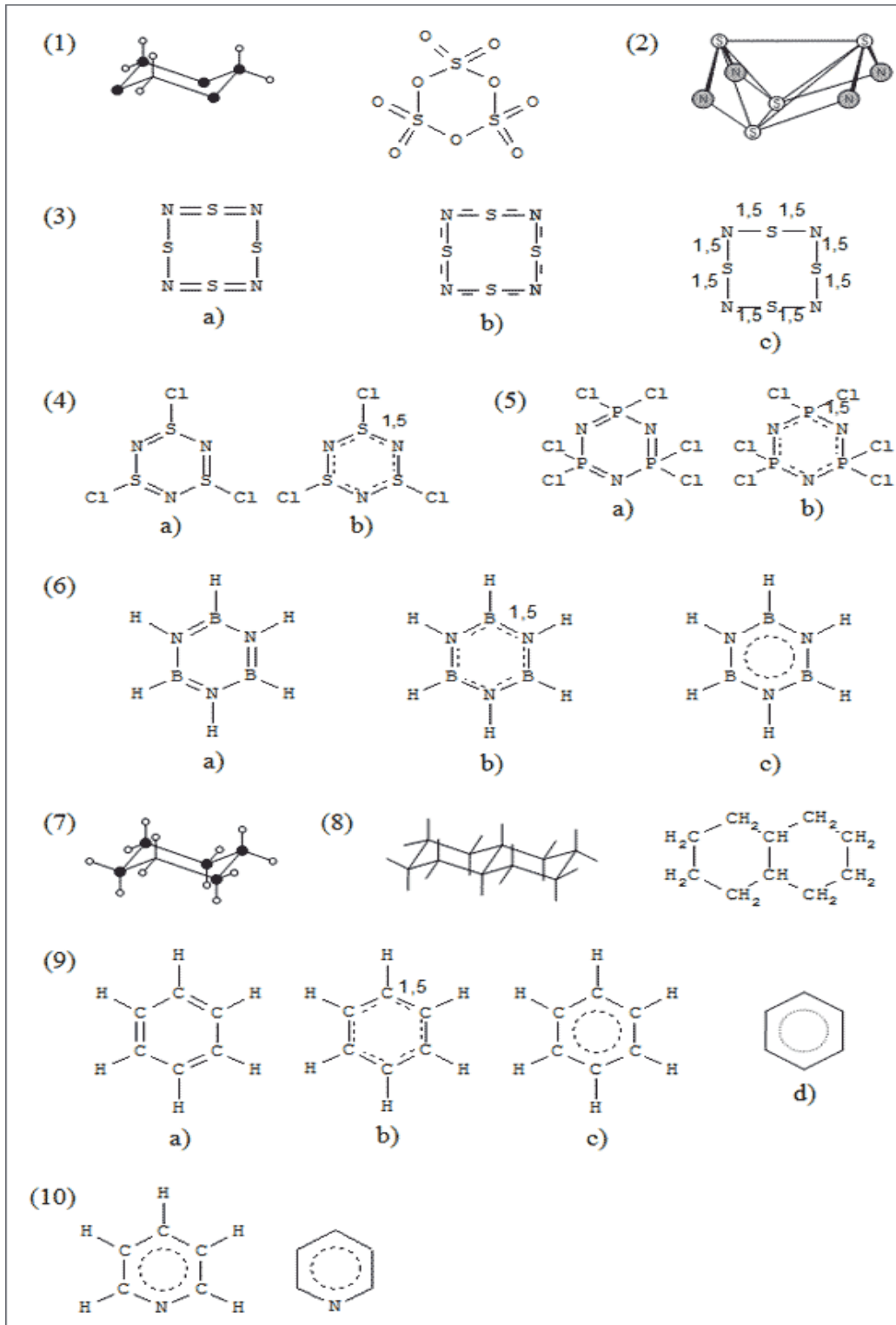


Abb. 6.13: Molekülstrukturen in Form von Ringen

Einen nahezu kuriosen Ring können vier S-Atome mit vier N-Atomen bilden (vgl. (2) in Abb. 6.13). Die Vermutung liegt zunächst nahe, einen abwechselnd mit N-Atomen substituierten S<sub>8</sub>-Ring vorliegen zu haben. Das ist aber nicht der Fall. Die S-Atome sind tetraedrisch angeordnet. Stellt man sich diesen Tetraeder mit zwei Kanten parallel zur Papierebene aufgestellt vor, dann überbrücken die vier N-Atome die weiteren vier Kanten des Tetraeders. Die Abstände im Ring zwischen den N- und S-Atomen sind alle gleich.

Wie ist dieser Ring anhand unseres Systems der Kopplung von Normbindefähigkeiten zu erhalten? Wir nehmen zunächst an, dass zwei S-Atome im Ring die mittlere Anzahl von *vier* Normbindefähigkeiten betätigen, zwei S-Atome die minimale Anzahl von *zwei*, die vier N-Atome die Normbindefähigkeit *drei*. Alle vier S-Atome zusammen besitzen demnach zwölf Normbindefähigkeiten, alle vier N-Atome zusammen ebenfalls zwölf: die Atome müssen sich also anstandslos koppeln lassen (vgl. (3a) in Abb. 6.13). Die eingezeichneten Bindungen signalisieren aber verschieden lange Bindungsabstände, vier kurze für Doppelbindungen und vier lange für Einfachbindungen! Das stimmt allerdings nicht mit den Messdaten überein: Sie besagen, dass alle Abstände von Atom zu Atom im Ring sind gleich lang sind. Gleicher Abstand bedeutet jedoch gleicher Normbindungsgrad zwischen allen Ring-Atomen - offensichtlich haben die Atome ihre Normbindefähigkeiten wieder gebündelt: *Das ist immer dann wahrscheinlich, wenn in einem Ring, einem Ringsystem oder in Ketten die ganzzahlig beschreibenden Normbindungsgrade mit den gemessenen Abständen nicht im Einklang sind.*

In diesen Fällen sind die Normbindungsgrade zu mitteln, denn an den Messungen der Abstände, die zwischen einer Einfachbindung und einer Doppelbindung liegen, ist nicht zu rütteln. In unserem Beispiel teilen die vier S-Atome ihre zwölf Normbindefähigkeiten gleichmäßig unter sich auf: Jedes S-Atom erhält drei Normbindefähigkeiten, so dass jedem Bindungsnachbarn 1,5 Normbindefähigkeiten entgegengebracht werden können. Da jedes N-Atom schon drei Bindefähigkeiten mitbringt, kann es ebenfalls mit 1,5 Normbindefähigkeiten je einen Nachbarn binden. Alle acht Bindungen im Ring besitzen dann den Normbindungsgrad 1,5 (vgl. (3b) und (3c) in Abb. 6.13). Das beschreibt die Messwerte unserer Bindungsabstände richtig, wobei es nicht auf die Größe des Bindungsgrades ankommt, sondern darauf, dass alle Bindungsgrade gleich sind.

Welches der abgebildeten Struktursymbole 3a, 3b oder 3c ist nun "richtig"? Das Beispiel des

$S_4N_4$ -Ring zeigt deutlich, dass es bei der Beschreibung der Moleküle anhand von Struktursymbolen nicht generell um eine Frage "richtig oder falsch" geht, sondern um die Frage "zweckmäßig oder unzweckmäßig". Denn derjenige, der das Molekül anhand von Struktursymbolen beschreiben will, muss ja das Molekül vorher sehr genau kennen. Es bleibt lediglich die Frage, ob es gelingt, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die gewünschte Information zu schaffen.

Will man über ganzzahlige Normbindefähigkeiten der einzelnen Ring-Atome informieren, wird man das Struktursymbol (3a) wählen. Soll jedoch über Symmetrieeigenschaften des Moleküls und damit über gleichgroße Bindungsgrade informiert werden, wählt man das Struktursymbol (3b) oder (3c). Für noch genauere Informationen wird man in die Symbole zusätzlich Bindungsabstände und Winkel hineinschreiben und vielleicht noch einen Text dazu verfassen. Die Summensymbole  $S_4N_4$  oder  $(SN)_4$  sind jedenfalls so weit verkürzte Symbole, dass sie über die diskutierten Struktur Aspekte gar nicht mehr informieren.

In einem weiteren Beispiel (vgl. (4) in Abb. 6.13) setzen sich drei S-Atome und drei N-Atome zu einem ebenen Ring zusammen, wobei an jedes S-Atom noch ein Cl-Atom geknüpft ist. Die S- und N-Atome wechseln sich ab, die S-Atome betätigen vier Normbindefähigkeiten, die N-Atome drei: ein Struktursymbol mit abwechselnder Einfach- und Doppelbindung zeigt (4a). Auch hier wieder dasselbe Beschreibungsproblem: Im Labor sind gleiche Bindungsabstände gemessen worden, die Normbindefähigkeiten sind zu bündeln, es resultiert Struktursymbol (4b). Das Summensymbol wird mit  $N_3S_3Cl_3$  oder  $(NSCl)_3$  angegeben.

**5. Hauptgruppe.** Völlig gleichartig wie sich  $N_3S_3Cl_3$  zusammensetzt, lassen sich anstelle der S-Atome P-Atome in den Ring einbauen: drei P-Atome und drei S-Atome sind abwechselnd angeordnet, an jedes P-Atom sind allerdings zwei Cl-Atome gebunden (vgl. (5a) in Abb. 6.13). Der Ring ist eben, alle Bindungsabstände im Ring sind gleich, die P-Atome betätigen fünf und die N-Atome drei Normbindefähigkeiten. Für die Bindungen im Ring bleiben dem P-Atom noch drei Bindefähigkeiten, da zwei bereits durch die Cl-Atome abgesättigt sind. Sowohl am P-Atom als auch am N-Atom werden die drei Normbindefähigkeiten zu zwei 1,5 Normbindefähigkeiten gebündelt (vgl. (5b) in Abb. 6.13). Damit erhält man im Ring zwischen allen Atomen Bindungen mit einem Bindungsgrad von 1,5 und hat im Struktursymbol die gemessenen gleichlangen Bindungsabstände berücksichtigt. Das Summensymbol wird angegeben mit  $N_3P_3Cl_6$  oder  $(NPCl_2)_3$  (vgl. auch  $(NPCl_2)_n$  in (4) der Abb. 6.12).

Zur Ringbildung mit N-Atomen lassen sich auch B-Atome heranziehen. Das Bor steht in der 3. Hauptgruppe und ist eigentlich mit dem Aluminium verwandt. Aber ebenso, wie auf der rechten Seite des Periodensystems der Charakter der Elemente einer Hauptgruppe von oben nach unten den Metallen ähnlicher wird, so werden auf der linken Seite die Elemente nach oben hin zunehmend den Nichtmetallen ähnlich. Das B-Atom kann also in vielen Fällen drei gerichtete Bindefähigkeiten betätigen und verhält sich wie ein Atom, das zu den Nichtmetall-Atomen rechts im Periodensystem zählt.

Wie bei den Ringkombinationen zwischen N- und S-Atomen oder N- und P-Atomen bilden drei B- und drei N-Atome abwechselnd zusammengesetzt einen ebenen, gleichmäßigen Sechsering (vgl. (6) in Abb. 6.13). In diesem Beispiel bleibt jeweils eine Normbindefähigkeit an jedem B- und jedem N-Atom in die Ebene des Ringes gerichtet offen. Wenn wir an diese sechs Bindefähigkeiten H-Atome knüpfen, erhalten wir ein völlig flaches Molekül. Die Abstände zwischen B- und N-Atomen sind alle gleich, die Bindungswinkel im Ring alle  $120^\circ$ .

Die Messdaten des Moleküls sind klar, die Molekülstruktur ist klar. Lediglich die *Beschreibung der Bindekräfte anhand von Symbolen* macht wie bei den vorangegangenen Beispielen Kopfzerbrechen. Wenn wir den N-Atomen zunächst je fünf und den B-Atomen je drei Normbindefähigkeiten zuordnen, und jeweils acht Bindefähigkeiten auf beide Atomsorten gleich verteilen, so ist eine Beschreibung mit dem Symbol (6a) möglich. Allerdings würde diese Beschreibung gegen die Messdaten verstoßen, die gleiche Abstände und Winkel fordern. Wir werden die Bindekräfte wie zuvor bündeln müssen. Da zur Ringbildung sowohl das B-Atom als auch das N-Atom drei Normbindefähigkeiten beisteuert, lassen sie sich zu Bindungen mit dem Bindungsgrad 1,5 bündeln. Dem Symbol (6b) ist zu entnehmen, dass gleiche Bindungslängen vorliegen und der Abstand zwischen zwei Ringatomen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt. Häufig werden die gleichartigen Bindungen zwischen den Ringatomen auch mit einem gestrichelten Kreis innerhalb des Ringes symbolisiert (vgl. (6c) in Abb. 6.13). Das Summensymbol des Moleküls kann mit  $B_3N_3H_6$  oder mit  $(BNH_2)_3$  angegeben werden.

**4. Hauptgruppe.** Wie bei der Kettenbildung sind im Bilden von Ringen die C-Atome unübertroffen. Wir werden an dieser Stelle einige typische Ringe vorstellen, an die man in nahezu grenzenloser Weise weitere Atome der 4. bis 7. Hauptgruppe anknüpfen kann. Die aus dieser Systematik hervorgehende Vielzahl von Molekülen und entsprechenden Substanzen wird ausführlich in den Lehrbüchern der Organischen Chemie behandelt.

Den gewellten Ring aus sechs einfach gebundenen C-Atomen in Sessel- oder Wannenform, der an jedem C-Atom noch zwei H-Atome trägt, haben wir bereits kennen gelernt: Er trägt den Namen *Cyclohexan-Molekül*, das Summensymbol lautet  $C_6H_{12}$  (vgl. (7) in Abb. 6.13). Solche Ringe werden durch C-Atome in nahezu beliebiger Größe gebildet, anstelle der H-Atome kann man nahezu beliebig andere Atomsorten anknüpfen.

Solche Ringe lassen sich auch aneinander koppeln. Als Beispiel nennen wir einen Doppelring, der anhand von zwei Cyclohexan-Molekülen beschrieben werden kann (vgl. (8) in Abb. 6.13.): Das Skelettsymbol zeigt die Positionen der C- und H-Atome, das Struktursymbol gibt anhand der Buchstabensymbole Auskunft über die verknüpften Atomarten. Es ist zu beachten, dass die im Halbstruktursymbol angegebenen  $CH_2$ -Gruppen nicht bedeuten, dass an den C-Atomen  $H_2$ -Hanteln gebunden wären ! Im Zweifelsfalle: zurück zum Struktursymbol, zur vollständigen Molekülstruktur! Das beschriebene Molekül heißt *Dekalin-Molekül* und besitzt das Summensymbol  $C_{10}H_{18}$ .

Eine zentrale Bedeutung in der Organischen Chemie besitzt ein ebener Ring, der von sechs C-Atomen gebildet wird und in der Ringebene an jedem C-Atom ein H-Atom gebunden hat (vgl. (9) in Abb. 6.13): Die Atomabstände im Ring sind alle gleich und die Ring-Atome bilden zueinander einen Winkel von  $120^\circ$ . Es ist das *Benzol-Molekül*, das Summensymbol lautet  $C_6H_6$  oder  $(CH)_6$ .

Das Benzol-Molekül ist von der Struktur her völlig baugleich dem Ring  $B_3N_3H_6$  (vgl. (6) in Abb. 6.13). Man muss sich wie in diesem Beispiel entscheiden, welches der Struktursymbole (9a) bis (9d) man wählt. Die Symbole (b) und (c) signalisieren mit dem Bindungsgrad 1,5 den gleichen Abstand zweier C-Atome, der zwischen der Einfach- und Doppelbindung liegt. Das Symbol (d) abstrahiert noch weitergehend von den Buchstabensymbolen und wird in modernen Darstellungen bevorzugt verwendet.

Die Struktursymbole dieser C<sub>6</sub>-Ringe mit dem Bindungsgrad 1,5 erinnern an Ausschnitte der Sechsringschichten des Graphits (vgl. Abb. 6.5). In den Ringen des Graphits sind allerdings die C-Atome mit dem Bindungsgrad von 1,33 miteinander verknüpft: insofern ist der C-C Abstand im Benzol-Molekül mit 139 pm etwas kleiner als der in den Graphitgitter-Schichten mit 142 pm.

Selbstverständlich können Benzolringe in beliebiger Zahl nebeneinander zu großen Ringsystemen verknüpft werden. Man kann in die Ringe und Ringsysteme auch Fremdatome einbauen. Nehmen wir aus dem Benzol-Molekül eine CH-Gruppe heraus und ersetzen diese durch ein N-Atom mit drei Bindefähigkeiten, dann ändert sich am Ringsystem nichts: der Ring aus fünf C-Atomen und einem N-Atom bleibt eben, das N-Atom trägt jedoch kein H-Atom. Es resultiert das *Pyridin-Molekül*, es besitzt das Summensymbol  $C_5H_5N$  (vgl. (10) in Abb. 6.13).

## 10. Schichten

Wir wollen von den vielen Möglichkeiten an zwei Beispielen aufzeigen, in welcher Art Schichten aus verschiedenen Atomsorten gebaut werden können. Einerseits nehmen wir eine bereits fertige Schicht aus einer Atomsorte und binden unterhalb und oberhalb dieser Schicht andersartige Atome an, so dass alle Bindefähigkeiten der Schicht, die Ränder ausgenommen, abgesättigt sind. Andererseits verwenden wir zwei unterschiedliche Atomsorten und setzen diese gemeinsam zu einer einheitlichen Schicht zusammen.

Bei der 1. Bauweise des Diamantgitters sind wir von sesselförmigen  $C_6$ -Ringen ausgegangen und haben sie zu Wabenschichten zusammengesetzt (vgl. (1) in Abb. 6.6). Die vierte Normbindefähigkeit der C-Atome, die nicht zur Ring- und damit Schichtbildung benötigt wird, ragt entweder nach oben oder unten senkrecht heraus: eine Bindefähigkeit pro C-Atom steht dementsprechend noch zur Verfügung. An diese freien Bindefähigkeiten lassen sich beispielsweise F-Atome knüpfen, so dass die wellige Schicht aus C-Atomen vollkommen abgesättigt ist (vgl. (1) in Abb. 6.14). Das Summensymbol lautet  $(CF)_n$ .

Eine ebene Schicht aus zwei Atomsorten können wir aus B- und N-Atomen bauen (vgl. (2) in Abb. 6.14): Wir erhalten die Struktur ähnlich einer Graphitschicht. Das bedeutet, dass alle Atomabstände im Ring gleich und die Wabenwinkel  $120^\circ$  sind. Wir erinnern uns, dass wir einen derartigen  $B_3N_3H_3$ -Ring mit H-Atomen an den Ecken bereits gebaut haben (vgl. (6) in Abb. 6.13). Die Schwierigkeit in der Beschreibung anhand eines Struktursymbols war die Angabe des Bindungsgrades. Das ist auch bei dem ebenen Wabennetz so: darin können die Beschreibungsweisen (a), (b) und (c) gewählt werden (vgl. (2) in Abb. 6.14).

Im Graphitgitter sind pro C-Atom vier Bindefähigkeiten zu verteilen: das führt zum Bindungsgrad 1,33 zwischen den C-Atomen einer Graphitschicht. In Analogie dazu können wir bei der Kombination von B- und N-Atomen ebenfalls im Durchschnitt jedem Atom vier

Bindefähigkeiten zuordnen, wenn jedes B-Atom drei und jedes N-Atom fünf Normbindefähigkeiten mitbringt. Das führt uns dann ebenfalls zum Bindungsgrad 1,33 zwischen den Ringatomen, Labormessungen bestätigen gleichgroße Bindungsabstände zwischen den Atomen. Als Summensymbol dient schlicht (BN)<sub>n</sub>.

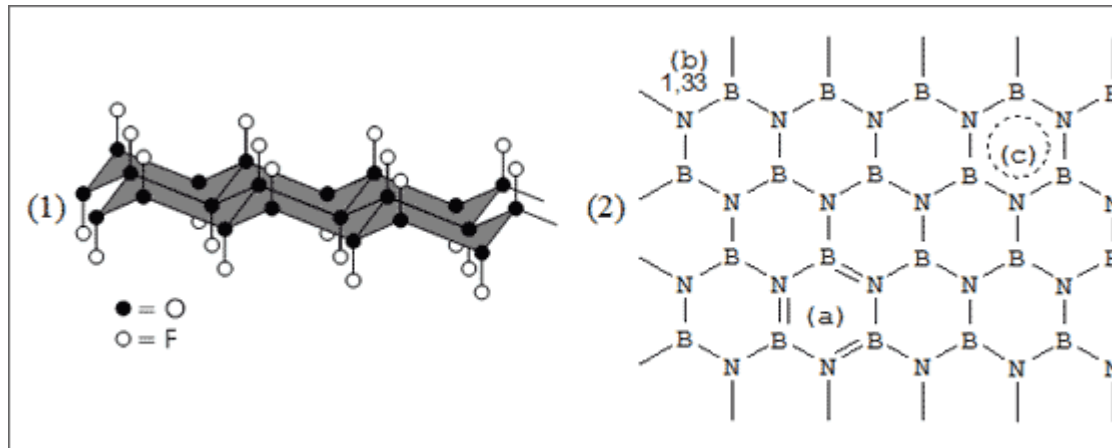


Abb. 6.14: Infinite Schichtstrukturen von Nichtmetall-Atomen

## 11. Raumstrukturen

Um Raumstrukturen aus verschiedenen Nichtmetall-Atomarten gedanklich zu bauen, können wir von der Diamantstruktur ausgehen und die C-Atome abwechselnd durch B- und N-Atome ersetzen. Die Bindefähigkeiten sind dann so gebündelt, dass alle Bindungen zwischen B- und N-Atomen gleich lang sind und durch eine Einfachbindung beschrieben werden können. Wie im vorherigen Beispiel der Graphit-ähnlichen Schicht verhält sich auch hier ein Paar aus einem B- und einem N-Atom wie ein Paar C-Atome (vgl. (1) in Abb. 6.15).

Da gleich viele B- und N-Atome im Gitter zusammengebaut sind, ist das Summensymbol ebenfalls (BN)<sub>n</sub>. Man beachte, dass anhand des Summensymbols die graphitartige und die diamantartige Struktur nicht zu unterscheiden ist. Außerdem wird bei häufigem Gebrauch des Symbols die Klammer und der Index weggelassen. BN kann aber immer nur das Symbol für ein Makromolekül sein - diese Tatsache ist allerdings nur für den Eingeweihten erkennbar.

Naheliegender ist es, die C-Atome im Diamantgitter (vgl. Abb. 6.7) teilweise durch Si-Atome zu ersetzen. Das ist auch möglich, wenn sich die beiden Atomsorten immer abwechseln: es ist immer ein C-Atom von vier Si-Atomen umgeben und umgekehrt, das Gitter wird von gleichen Anzahlen beider Atomarten aufgebaut. Eigenartiger Weise ändert sich aber teilweise die Stapelfolge der gewellten Wabenflächen: es wechseln sich "Hindurchlangform" und



“Nichthindurchlangform“ ab (vgl. Abb. (2) und (3) in Abb. 6.15). Das Summensymbol ist  $(\text{SiC})_n$  bzw.  $\text{SiC}$ , man muss nur wissen, dass es sich dabei um eine Art Diamantgitter handelt.

Die Vielseitigkeit der weiteren Raumstrukturen lässt sich nun dadurch erzielen, dass man in einem Diamantgitter beliebig viele O-, S-, N- oder P-Atome zwischen einzelne oder mehrere C-Atome einbaut, teilweise Ringe belässt, oder freie Bindungen mit H-Atomen besetzt. Wenn man dies in großem Maßstab betreibt, ist schließlich das Diamantgitter nicht mehr erkenntlich, man findet nur noch willkürlich vernetzte Ketten und Ringe vor.

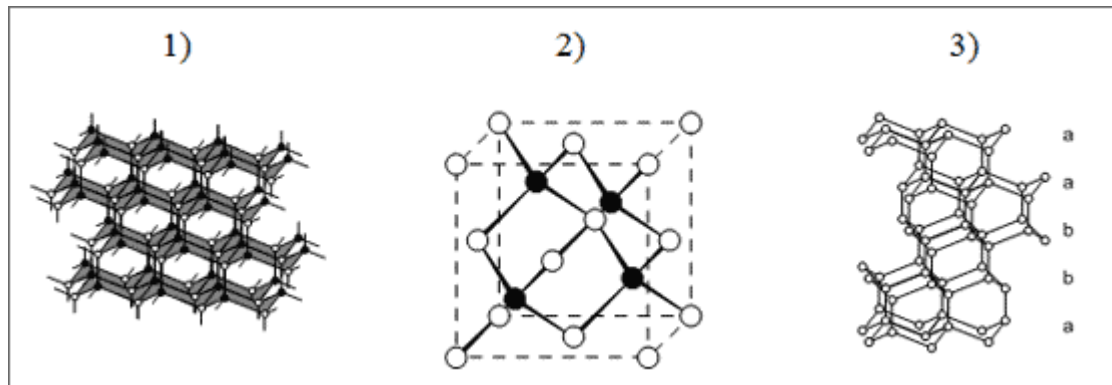


Abb. 6.15: Infinite Raumstrukturen von Nichtmetall-Atomen

## 6.4. Spezielle Molekülstrukturen

Das  $\text{SO}_3$ -Molekül ist beschreibbar als exakt ebenes, gleichseitiges Dreieck, das  $\text{CH}_4$ -Molekül als exakter Tetraeder. Viele kleinere Moleküle, die zwar nicht genau diese Bauformen besitzen, lassen sich ebenso anhand von Dreiecken und Tetraedern gut beschreiben. Dazu zählen u.a. Kombinationen vieler Nichtmetall-Atome mit O-Atomen oder OH-Gruppen.

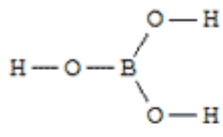
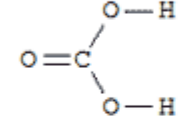
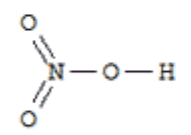
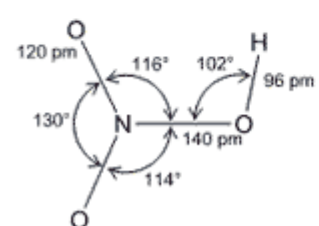
Struktursymbol	Summenschymbol	Name der Molekülsorte
	$\text{B(OH)}_3$ oder $\text{H}_3\text{BO}_3$	Borsäure
	$\text{CO(OH)}_2$ oder $\text{OC(OH)}_2$ oder $\text{H}_2\text{CO}_3$	Kohlensäure
	$\text{NO}_2(\text{OH})$ oder $\text{O}_2\text{N(OH)}$ oder $\text{HNO}_3$	Salpetersäure
		

Abb. 6.16: Symbole für einige Dreiecksmoleküle, Zentralatome B, C und N

Die Atome der 2. Periode B, C und N können nun O-Atome und OH-Gruppen so um sich in einer Ebene knüpfen, dass zusammen mit dem Atom im Zentrum Dreiecke resultieren. Wie viele Ecken dieser ebenen Dreiecke etwa durch O-Atome oder OH-Gruppen besetzt sind, das hängt von der Anzahl der Bindefähigkeiten des Zentral-Atoms ab. Je mehr Bindefähigkeiten das Zentralatom betätigt, desto mehr O-Atome werden mit einer Doppelbindung gebunden und damit desto weniger OH-Gruppen durch eine Einfachbindung (vgl. Abb. 6.16):

Das B-Atom kann direkt *drei* OH-Gruppen knüpfen,  
das C-Atom verknüpft ein O-Atom und *zwei* OH-Gruppen,  
das N-Atom zwei O-Atome und *eine* OH-Gruppe.

Die O-Atome sind teilweise mit Doppelbindungen und teilweise mit Einfachbindungen geknüpft, das entspricht kürzeren und längeren Bindungsabständen. Insofern ist eigentlich nur das *Borsäure-Molekül* mit einem B-O Abstand von 136 pm exakt mit einem regelmäßigen Dreieck beschreibbar. Das *Kohlensäure-Molekül* ist bereits mit einer Doppelbindung nicht mehr exakt regelmäßig aufgebaut, das *Salpetersäure-Molekül* mit zwei Doppelbindungen ebenfalls nicht: Die N=O-Abstände betragen 120 pm (Doppelbindung) und der N-O-Abstand

beträgt 140 pm (Einfachbindung). Messdaten, die im Laboratorium am Salpetersäure-Molekül gemessen worden sind, zeigt Abb. 6.16.

Die Atome der 3. Periode Si, P, S und Cl können sich tetraedrisch mit O-Atomen oder OH-Gruppen umgeben. Auch hier gilt: Je mehr Bindefähigkeiten das Zentralatom betätigt, desto mehr O-Atome mit Doppelbindungen werden an das Zentralatom gebunden und dementsprechend weniger OH-Gruppen (vgl. Abb. 6.17):

Das Si-Atom kann direkt *vier* OH-Gruppen binden, das P-Atom ein O-Atom und *drei* OH-Gruppen, das S-Atom zwei O-Atome und *zwei* OH-Gruppen, das Cl-Atom drei O-Atome und *eine* OH-Gruppe.

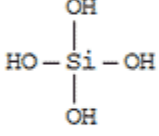
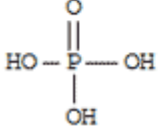
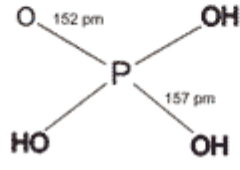
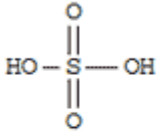
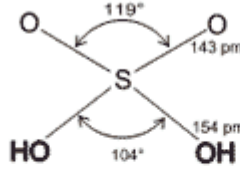
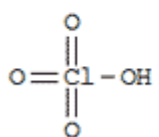
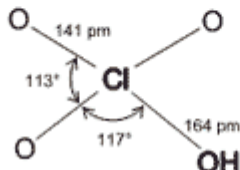
Struktursymbol		Summenschymbol	Name der Molekülsorte
		Si(OH) <sub>4</sub> oder H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Kieselsäure
		PO(OH) <sub>3</sub> oder OP(OH) <sub>3</sub> oder H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure
		SO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> oder O <sub>2</sub> S(OH) <sub>2</sub> oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
		ClO <sub>3</sub> (OH) oder O <sub>3</sub> Cl(OH) oder HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure

Abb. 6.17: Symbole für einige Tetraedermoleküle, Zentralatome Si, P, S und Cl

Die Moleküle enthalten wiederum wie die vorher beschriebenen dreiecksförmigen Moleküle Doppelbindungen und Einfachbindungen, so dass die Abstände vom Zentralatom zu den jeweiligen O-Atomen verschieden sind. Eine Ausnahme bildet das *Kieselsäure-Molekül* Si(OH)<sub>4</sub>: die O-Atome formen um das Si-Atom herum einen exakten Tetraeder. Die anderen

Moleküle lassen sich durch die verschiedenen Atomabstände als verzerrte Tetraeder beschreiben (vgl. Abb. 6.17).

Sowohl die "Dreiecksäuren" als auch die "Tetraedersäuren" haben als Gemeinsamkeit, dass das Zentralatom im Zustand der maximalen Bindefähigkeit vorliegt: die Bindefähigkeiten binden so viele O-Atome als möglich. Da nicht alle Bindefähigkeiten allein durch O-Atome abzusättigen sind, wird der verbleibende Rest der Bindefähigkeiten am Zentralatom mit OH-Gruppen versehen.

Die Frage, ob sich ein Atom mit drei Bindungspartnern dreieckig planar oder mit vier Bindungspartnern tetraedrisch umgibt, ist in unserem Rahmen mit der Atomgröße zu beantworten. Die kleinsten Atome, die eine Hauptgruppe anführen, "passen" vom Raumbedarf her in die Lücke zwischen drei planar angeordnete O-Atome. Die in der Hauptgruppe folgenden Atome werden größer und vermögen die tetraedische Lücke von vier O-Atomen zu füllen.

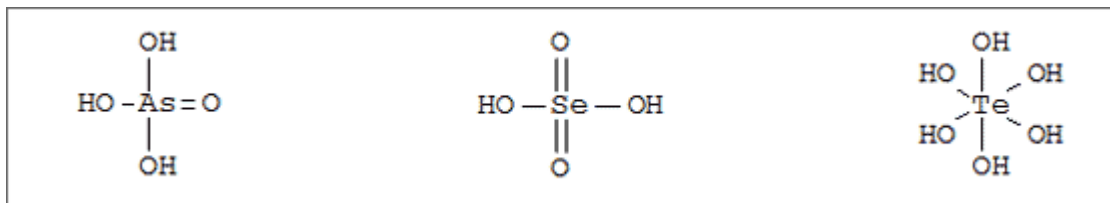


Abb. 6.18: Molekülstrukturen mit Tetraeder- und Oktaederform

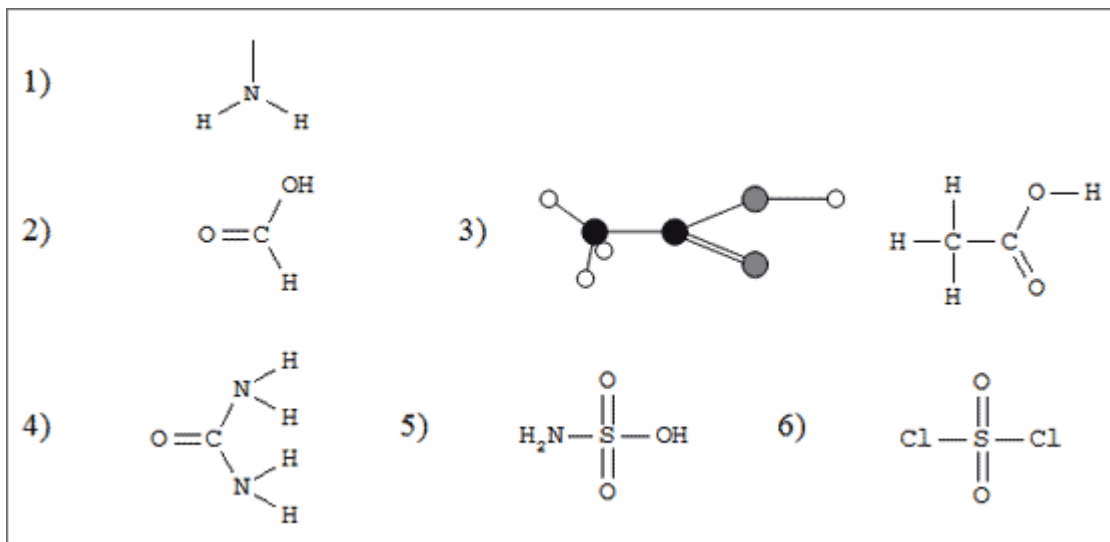


Abb. 6.19: Neue Molekülstrukturen durch Substitution

In Analogie zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bauweise existiert zum tetraedrischen *Phosphorsäure-Molekül*  $\text{PO}(\text{OH})_3$  ein ebenfalls tetraedrisch gebautes *Arsensäure-*

*Molekül*  $\text{AsO}(\text{OH})_3$ , und zum tetraedrischen *Schwefelsäure-Molekül*  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  ein tetraedrisches Selensäure-Molekül  $\text{SeO}_2(\text{OH})_2$  (vgl. Abb. 6.18). Das dem Se-Atom in der Hauptgruppe folgende Te-Atom ist aber bereits so groß, dass es in einen Oktaeder passt, den sechs O-Atome um das Te-Atom bilden können. Verknüpfen wir sechs OH-Gruppen in Form eines Oktaeders um das Te-Atom, dann erhalten wir ein *Tellursäure-Molekül* mit dem Summensymbol  $\text{Te}(\text{OH})_6$  oder  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (vgl. Abb. 6.18).

Substitution an Molekülen mit Dreiecks- und Tetraederform. Alle die in diesem Abschnitt genannten Moleküle lassen sich durch Abtrennen von Atomen oder Atomgruppen und Ersatz durch andere Atome oder Atomgruppen in neue Moleküle und oftmals auch, andere Molekülstrukturen umwandeln.

Wir haben bereits als Atomgruppen die niedrige Pyramide  $-\text{CH}_3$  und die Hantel  $-\text{OH}$  kennen gelernt, die oftmals leicht an ein Restmolekül angekoppelt werden können. Wenn man der niedrigen Pyramide des  $\text{NH}_3$ -Moleküls ein H-Atom entreißt, dann bleibt als Rest ein gewinkelte Atomgruppe:  $-\text{NH}_2$  (vgl.(1) in Abb. 6.19). Diese Atomgruppe kann man ebenfalls vielseitig an andere Moleküle anknüpfen, denen ein Atom oder eine Atomgruppe abgetrennt worden ist. Einige Beispiele sollen dies zeigen.

Gehen wir von einem Kohlensäure-Molekül mit Dreiecksstruktur aus. Entreißen wir diesem Molekül eine OH-Gruppe und ersetzen sie durch ein H-Atom, dann bleibt die Dreieckstruktur erhalten (vgl. (2) in Abb. 6.10). Das entstandene Molekül ist das *Ameisensäure-Molekül*, das Summensymbol lautet  $\text{CH}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HCOOH}$ . Man sagt auch, die OH-Gruppe des Kohlensäure-Moleküls sei durch ein H-Atom substituiert worden.

Substituieren wir in diesem Ameisensäure-Molekül das am C-Atom sitzende H-Atom durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, dann können wir uns das *Essigsäure-Molekül* als Dreieck vorstellen, das nun an der einen Ecke zusammen mit dem Zentral-Atom des Dreiecks einen Tetraeder bildet (3). Wie wir das neue Molekül auch beschreiben, das Summensymbol lautet  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Gehen wir erneut von dem Kohlensäure-Molekül aus und trennen beide OH-Gruppen ab: Es bleibt lediglich als Rest ein C-Atom, das mit einem O-Atom über eine Doppelbindung verknüpft ist und zwei freie Bindefrähigkeiten anbietet. Knüpfen wir jeweils eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe an, dann erhalten wir ein Molekül, bei dem an das zentrale C-Atom das O-Atom mit

Doppelbindung und zwei N-Atome mit Einfachbindungen angekoppelt sind. Die Dreieckstruktur des ehemaligen Kohlensäure-Moleküls ist dabei erhalten geblieben. Die N-Atome bilden aber mit den beiden mitgebrachten H-Atomen und dem neu angekoppelten C-Atom nach wie vor flache Pyramiden. (vgl. (4) in Abb. 6.19). Das so gewonnene neue Molekül, das wir formal vom Kohlensäure-Molekül abgeleitet haben, heißt *Harnstoff-Molekül*, das nichtssagende Summensymbol lautet  $\text{CON}_2\text{H}_4$ . Wer allerdings das Molekül kennt, wird es besser anhand des Halbstruktursymbols  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  wiedererkennen.

Wählen wir uns als Beispiel zur Substitution an einem tetraederförmigen Molekül das  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül. Wir können eine OH-Gruppe entreißen und dafür die  $\text{NH}_2$ -Gruppe anknüpfen (vgl. (5) in Abb. 6.19): Das neue Molekül besitzt den Namen *Amidosulfonsäure* mit dem wiederum nichtssagenden Summensymbol  $\text{H}_3\text{SO}_3\text{N}$ . Teilstruktursymbole  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$  werden in der Praxis bevorzugt.

Entfernen wir vom Schwefelsäure-Molekül beide OH-Gruppen und ersetzen diese durch zwei Cl-Atome, so erhalten wir das tetraedrische Molekül mit dem Namen *Sulfurylchlorid* (vgl. (6) in Abb. 6.19). Das Summensymbol ist  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

**Vom Adamantan-Molekül abgeleitete Strukturen.** Wir haben bereits das hochsymmetrische Adamantan-Molekül  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  kennen gelernt (vgl. Abb. 6.7). Die Anordnung der 10 C-Atome wurde durch vier ineinander verschränkte  $\text{C}_6$ -Sessel beschrieben: ein Sessel bildet die Basis und davon senkrecht ausgehend formen drei weitere Sessel die Molekülstruktur (vgl. (1) in Abb. 6.20). Diese Struktur soll nun übertragen werden auf die Struktur von  $\text{P}_4\text{O}_6$ - und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Molekülen, die die Phosphoroxide aufbauen. Sie sind bei Zimmertemperatur feste Kristallpulver von weißer Farbe.

Gehen wir zunächst von den P-Atomen mit minimaler Bindefähigkeit drei aus und verknüpfen abwechselnd P- und O-Atome zu einem  $\text{P}_3\text{O}_3$ -Sessel. Dabei können die "auf"-Atome die P-Atome und die "ab"-Atome die O-Atome sein (vgl.(1) in Abb. 6.20). Die drei "auf"-P-Atome richten ihre dritte Bindefähigkeit senkrecht zur Sesselfläche nach oben. Daran knüpfen sich nun die O-Atome, die wiederum alle drei vom gleichen P-Atom zusammengebunden werden. Auf diese Weise haben wir senkrecht zur ursprünglichen Sesselfläche drei weitere Sessel gebaut und das Baugerüst des Adamantans erhalten. Die P-Atome stehen zueinander in der Position eines Tetraeders, dessen sechs Kanten von O-Atomen überbrückt werden. Die sechs O-Atome bilden in ihrer Lage zueinander einen Oktaeder. Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass wir mit dieser

Struktur einen kleinen Ausschnitt aus dem Diamantgitter gebaut haben, dann finden wir diesen Ausschnitt wieder, wenn wir dem flächenzentrierten Würfel die acht Ecken entfernen (vgl. (4) in Abb. 6.7) . Die sechs O-Atome bilden dann die sechs Flächenzentren und die vier P-Atome die Positionen der abwechselnd besetzten Tetraederlücken.

Liest man das Summensymbol  $P_4O_6$ , muss man die Adamantanstruktur dazu gespeichert haben. In früheren Zeiten war die Struktur dieses Moleküls nicht klar. Die Fachleute glaubten, es sei aus zwei P-Atomen und drei O-Atomen zusammengesetzt, weil dies beim verwandten N so ist. Deshalb haben sie das Molekül mit dem Summensymbol  $P_2O_3$  belegt. Traditionsgemäß wird auch heute noch anstelle von  $P_4O_6$  das alte Symbol  $P_2O_3$  in Büchern und auf Chemikalienflaschen als Information verwendet. Jeder Fachmann weiß das und stört sich nicht daran.

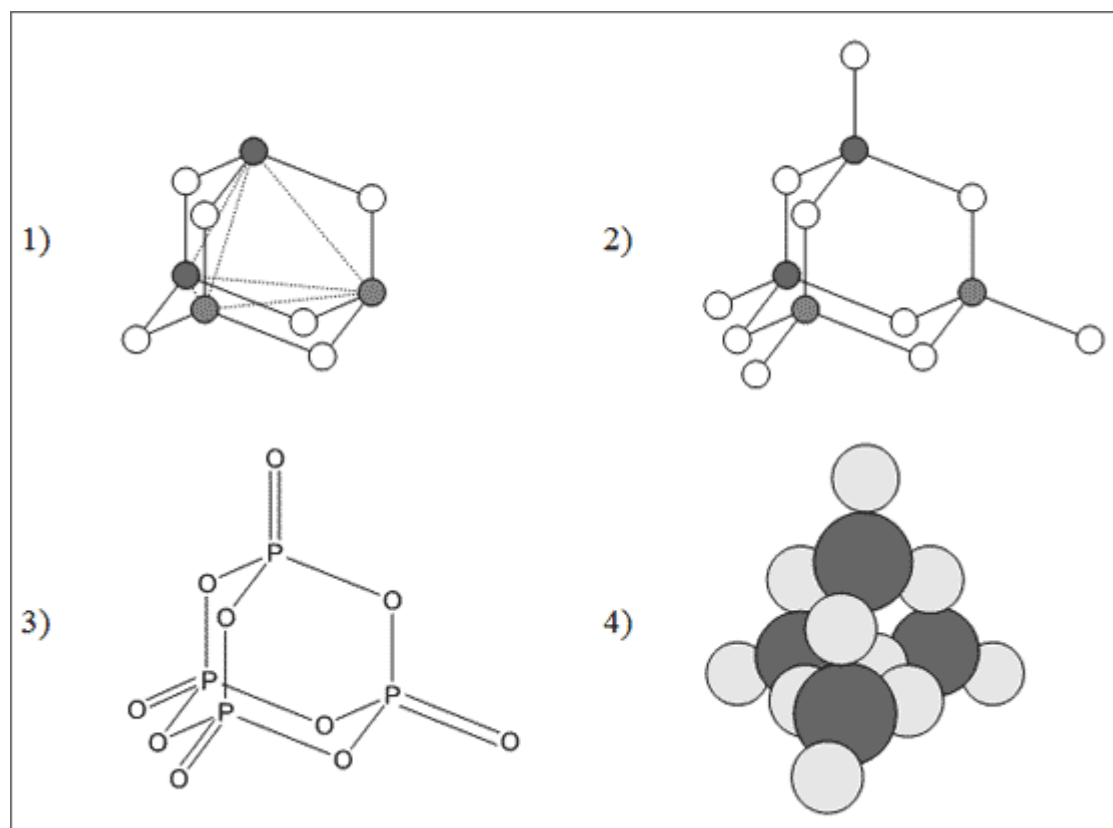


Abb. 6.20: Modelle für die Strukturen der  $P_4O_6$ - und  $P_4O_{10}$ -Moleküle

In vielen anderen Fällen ist die Situation ähnlich. Es stört sich auch niemand daran, dass man einen *Bleistift* im Bürogeschäft verlangt und einen *Graphitstift* ausgehändigt bekommt. Der Fachmann weiß Bescheid, für den Nichtfachmann ist es uninteressant und in der Praxis funktioniert die Information.

Wenn sich die P-Atome im Zustand der maximalen Bindefähigkeit befinden, also fünf Normbindefähigkeiten betätigen, bauen P- und O-Atome zunächst das Adamantangerüst des  $P_4O_6$ -Moleküls. Damit bleiben an jedem P-Atom noch zwei Bindefähigkeiten offen, an die mit einer Doppelbindung zusätzlich je ein O-Atom gebunden werden kann. Diese zusätzlichen O-Atome werden so an die P-Atome geknüpft, dass jeweils alle vier O-Atome ein P-Atom tetraedrisch umgeben (vgl. (2), (3) und (4) in Abb. 6.20). Wir können das gesamte Molekül auch so beschreiben, dass drei  $PO_4$ -Tetraeder so zu einem Ring zusammengebaut werden, dass zwei Tetraeder immer eine Spitze gemeinsam besitzen. Auf die senkrecht nach oben gerichteten drei Tetraederspitzen wird ein vierter  $PO_4$ -Tetraeder gesetzt: Es resultiert das Molekül  $P_4O_{10}$ .

Die Positionen der vier zusätzlichen O-Atome zueinander ergeben wieder einen Tetraeder. Sie bilden gleichzeitig vier der acht Würfecken des flächenzentrierten Würfelausschnitts des Diamantgitters. Die sechs Kanten des tetraedrischen Käfigmoleküls bilden die Flächendiagonalen der sechs Würfelflächen. Die P- und O-Atome sind demnach ebenso angeordnet wie C-Atome in einem Diamantgitter, lediglich in einem begrenzten Ausschnitt.

Für das Summensymbol  $P_4O_{10}$  gilt für den praktischen Gebrauch das gleiche wie für das Summensymbol  $P_4O_6$ : Aus Gründen der Tradition wird anstelle von  $P_4O_{10}$  oftmals das Symbol  $P_2O_5$  verwendet und die Substanz Phosphorpentoxid genannt.



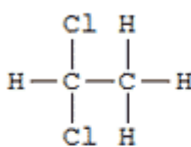
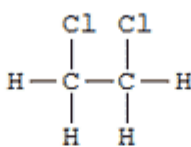
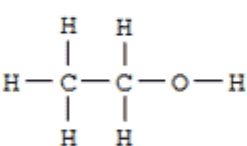
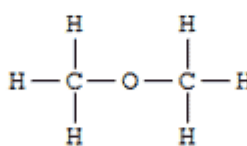
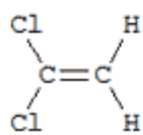
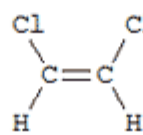
<b>1. Zu verknüpfende Atome: 2 C, 4 H, 2 Cl</b>		
Struktursymbol	Struktursymbol	Summenschymbol
Molekül 1	Molekül 2	$C_2H_4Cl_2$
		
<b>2. Zu verknüpfende Atome: 2 C, 6 H, 1 O</b>		
Struktursymbol	Struktursymbol	Summenschymbol
Molekül 1	Molekül 2	$C_2H_6O$
		
<b>3. Zu verknüpfende Atome: 2 C, 2 H, 2 Cl</b>		
Struktursymbol	Struktursymbol	Summenschymbol
Molekül 1	Molekül 2	$C_2H_2Cl_2$
		

Abb. 6.21: Beispiele für Konstitutionsisomerie

## 6.5. Isomerie

Methoden zur Aufklärung der Struktur von Molekülen sind erst in diesem Jahrhundert verfügbar geworden, seit von Laue im Jahr 1912 die Röntgenstrukturanalyse entdeckt hat. In früheren Zeiten musste zur Information einer Substanz deshalb das Summenschymbol oftmals genügen. Wie wir aber bereits mehrmals gesehen haben, können gleiche Atomsorten in gleicher Anzahl zu unterschiedlichen Strukturen verknüpft und damit verschiedene Substanzen erhalten werden. Das ist auch bereits mit nur einer Atomsorte möglich, wenn wir an Diamant und Graphit denken oder an die verschiedenen Phosphor-Modifikationen.

$(SO_3)_3$  als Ring und  $(SO_3)_n$  als Kette,  $(PCl_2)_3$  als Ring und  $(PCl_2)_n$  als Kette,  $(BN)_n$  als ebene Fläche und  $(BN)_n$  als gewellte Wabenstruktur konnten früher zwar aufgrund verschiedener

Eigenschaften unterschieden werden, aber es war nicht verständlich, dass zwei unterschiedlichen Substanzen das gleiche Symbol zugeordnet werden musste. Unterschiedliche Substanzen mit gleichem Summensymbol, das gleiche Atomanzahlen derselben Atomarten ausdrückt, wurden als *Isomere* bezeichnet (griech: iso - gleich; meros - Anteil).

Wenn man von der Struktur der Moleküle ausgeht, werden hauptsächlich zwei Strukturmerkmale besonders herausgehoben, anhand derer man mit gleichem Atomangebot, also mit gleicher Anzahl von verschiedenen Atomen, zu unterschiedlichen Konstruktionen gelangen kann.

1. Zwei Moleküle, die aus der gleichen Anzahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, können unterschiedliche Verknüpfungen der Atome aufweisen: so können im  $C_2H_4Cl_2$ -Molekül die beiden Cl-Atome an einem C-Atom gebunden sein oder sie verteilen sich auf beide C-Atome des Moleküls (vgl. (1) in Abb. 6.21). Die Angaben welches Atom mit welchem gebunden ist, nennt man *Konstitution*. Wenn verschiedene Moleküle aus den gleichen Atomen in der gleichen Anzahl zusammengesetzt sind und verschiedene Konstitution besitzen, bezeichnet man diese als *Konstitutionsisomere* oder *Strukturisomere* (vgl. Abb. 6.21).

2. Zwei Moleküle, die aus der gleichen Anzahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, können sich aber auch dann noch in der Struktur unterscheiden, wenn die gegenseitige Verknüpfung von Atom zu Atom gleich ist. In bestimmten Fällen kann es einen Unterschied bedeuten, ob man an ein Atom eines Moleküls ein weiteres Atom links oder rechts anknüpft oder die Reihenfolge der Verknüpfungen an einem Atom verändert. In welcher "Figur" die einzelnen Atome an einem bestimmten Atom angebracht sind, nennt man *Konfiguration*. Wenn zwei Moleküle gleich sind und sich ausschließlich in ihrer Konfiguration unterscheiden, nennt man sie *Konfigurationsisomere* oder *Stereoisomere* (vgl. Abb. 6.22).

*Konfigurationsisomerie*. Wir wollen diese Isomerieverhältnisse an einigen Beispielen verdeutlichen. Bei allen Molekülen, die uns bisher begegnet sind, hat uns nie die Frage interessiert, ob Atome oder Atomgruppen in ihren Bindungen gedreht werden können. Wenn wir aber die Frage stellen, ob ein Atom links, rechts, oben oder unten am Molekül gebunden ist, kann das nur einen Sinn ergeben, wenn das betrachtete Atom nicht einfach durch Drehung an beliebige Stellen gebracht werden kann.

Nehmen wir als Beispiel das  $CH_2ClCH_2Cl$ -Molekül (vgl.(2) in Abb. 6.21). Es besitzt zwischen

den beiden C-Atomen eine Einfachbindung: solch eine Einfachbindung ist in sich drehbar, es liegt eine *freie Drehbarkeit* der Atomgruppen vor. Man kann durch Drehung der beiden  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Atomgruppen gegeneinander erreichen, dass sich beide Cl-Atome gegenüberstehen, sich H-Atom und Cl-Atom gegenüberstehen, oder beliebige Winkel eingenommen werden (vgl. (1) in Abb. 6.22). Im Modell zweier mit den Spitzen ineinander gesteckter Tetraeder (vgl. (2) in Abb. 6.22) bedeutet das, dass sich die beiden parallelen Grundflächen gegeneinander drehen. So ist es möglich, jedes Atom der einen Grundfläche mit jedem Atom der Gegenfläche zur Deckung zu bringen. Wie wir die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Atomgruppen auch drehen: es resultiert jedes mal *dasselbe* Molekül, dieselbe Molekülsorte. Die verschiedenen Anordnungen ein und desselben Moleküls werden als Konformationsisomere bezeichnet.

Im Gegensatz zur Einfachbindung ist eine Doppelbindung und eine Dreifachbindung *nicht drehbar*. Zwei Konstitutionsisomere  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  mit einer Doppelbindung zwischen den beiden C-Atomen fixieren ihre Atome vollständig: das Molekül ist flach, alle Bindungswinkel an den C-Atomen betragen  $120^\circ$  (vgl. (3) in Abb. 6.22). An solch einem starren Molekül ist es tatsächlich unterschiedlich, ob man zwei Cl-Atome "oberhalb" der Bindungsachse oder ein Cl-Atom "oberhalb" und ein Cl-Atom "unterhalb" der Bindungsachse anordnet: es entstehen zwei verschiedene Moleküle, die zwei verschiedenen Substanzen entsprechen.

Auch zur Namensgebung orientiert man sich "diesseits" und "jenseits" der starren Bindungsachse. Greifen beide betrachteten Bindungspartner "diesseits" (lat.: *cis*) der starren Bindungsachse an, wird die Konfiguration als *Cis*-Molekül bezeichnet. Greifen beide betrachteten Bindungspartner gegenüberliegend an, also "jenseits" (lat.: *trans*), wird die Konfiguration als *Trans*-Molekül bezeichnet. Diese spezielle Konfigurationsisomerie heißt *Cis-Trans-Isomerie*, die Moleküle bzw. Substanzen heißen *cis*-Dichlorethen und *trans*-Dichlorethen.

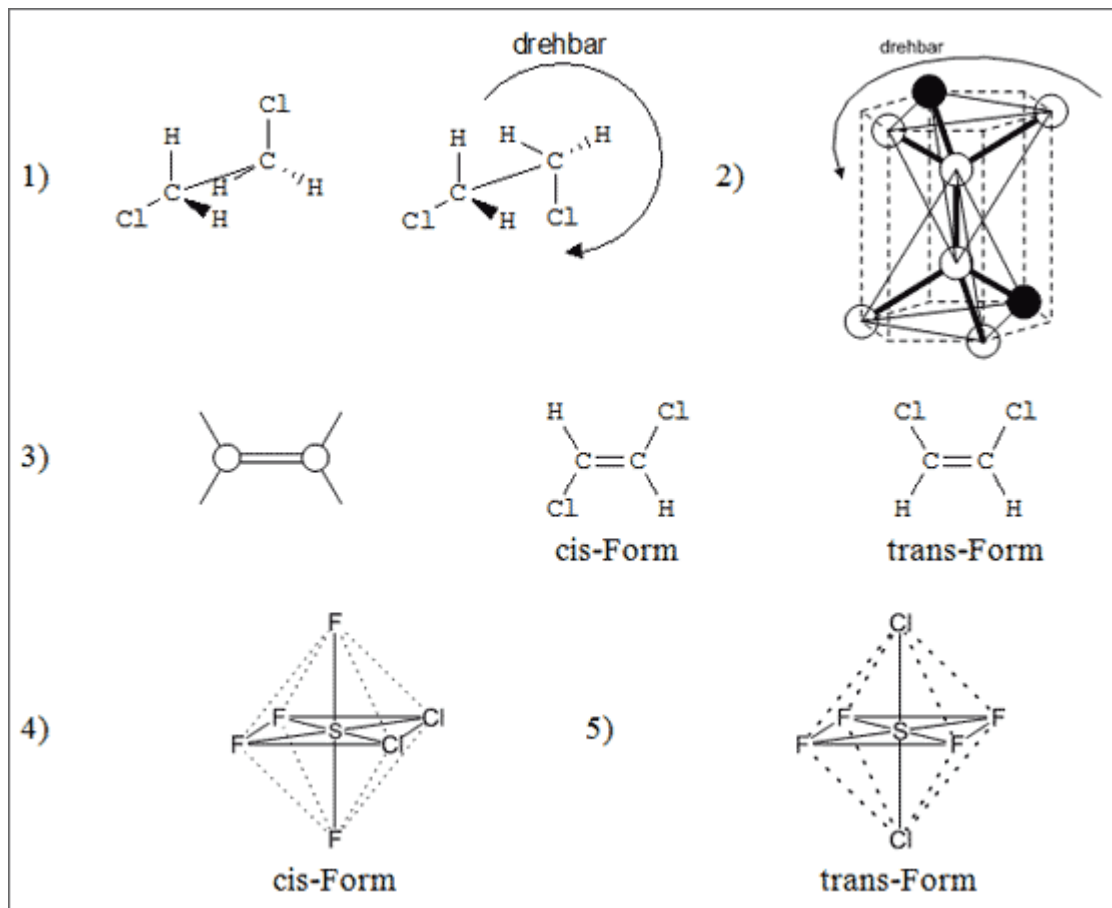


Abb. 6.22: Beispiele für Konformations- und Konfigurationsisomerie

Cis-Trans-Isomerie kann auch Moleküle unterscheiden, die als Oktaeder gebaut sind (vgl. (4) und (5) in Abb. 6.22). Nehmen wir an, ein S-Atom verknüpft vier F-Atome und zwei Cl-Atome. Je nach dem, ob die beiden Cl-Atome direkt an einer Kante benachbart sind oder sich diagonal, "jenseits", gegenüberstehen, erhält man zwei verschiedene Strukturen. Sie sind nicht zur Deckung zu bringen, wie man die Oktaeder auch drehen mag. Voraussetzung dazu ist jedoch, dass von den sechs oktaedrisch angeknüpften einzelnen Atomen vier von einer Sorte und zwei von anderer Sorte sein müssen, in unserem Beispiel vier F-Atome und zwei Cl-Atome. Mit drei F- und drei Cl-Atomen würde man lauter gleiche Moleküle erhalten. Sobald aber bei sechs oktaedrisch gebundenen Atomen sortenmäßig vier und zwei vorkommen, dann bezeichnet man die Struktur, bei der die zwei gleichen Atome auf der Kante nebeneinander angeordnet sind mit "cis-Form", sind die beiden gleichen Atome diagonal gegenüber angeordnet, dann bezeichnet man die Struktur als "trans-Form".

**Spiegelbildisomerie.** Es ist möglich, vier unterschiedliche Atome in zweierlei Weise an ein und

dasselbe C-Atom tetraedrisch zu knüpfen, so dass man zwei unterschiedliche Strukturen erhält. Knüpfen wir als Beispiel an ein C-Atom ein H-Atom, ein F-Atom, ein Cl-Atom und ein Br-Atom (vgl. (1) in Abb. 6.23). Denken wir uns das H-Atom als eine Spitze des Tetraeders und besetzen gedanklich die gegenüberliegende Grundfläche mit den drei anderen Atomen. Dabei spielt nun die Reihenfolge eine große Rolle. Besetzen wir zunächst die Ecken der Dreiecksgrundfläche im Uhrzeigersinn mit den Atomen F, Cl, Br, ein zweites Mal gleichsinnig in der Reihenfolge F, Br, Cl: es entstehen verschiedene Atomanordnungen.

Die beiden Molekülstrukturen sind verschieden und durch kein Drehmanöver zur Deckung zu bringen. Die Strukturen der beiden verschiedenen Moleküle sehen jedoch aus wie Bild und Spiegelbild. Daher werden sie als *Spiegelbildisomere* bezeichnet (vgl. (1) in Abb. 6.23).

Wir müssen jedoch festhalten, dass sich nicht bei jedem Gegenstand das Spiegelbild von seinem Bild unterscheidet. Halten wir beispielsweise einen schlichten Würfel mit glatten, gleichen Flächen vor den Spiegel, dann unterscheidet sich die Struktur des Würfels im Spiegel nicht vom Originalwürfel. Oder wir spiegeln eine einfache, gleichmäßig runde Kerze: Würden wir das Spiegelbild räumlich ausschneiden, dann könnten wir es von der echten Kerze nicht unterscheiden.

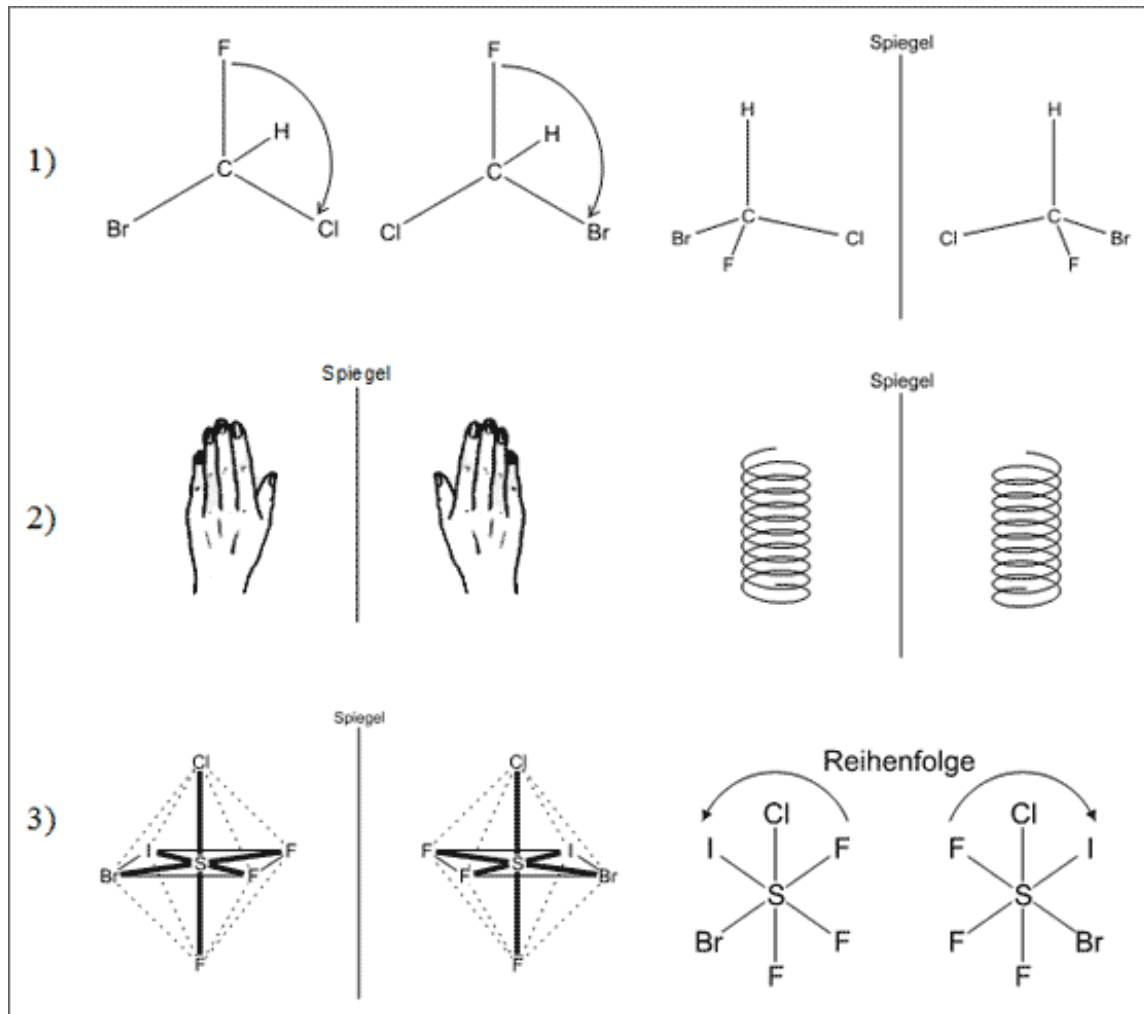


Abb. 6.23: Beispiele für die Spiegelbildisomerie

Spiegeln wir aber eine Hand, dann erscheint als Spiegelbild das Bild unserer anderen Hand (vgl. (2) in Abb. 6.23). Offensichtlich sind unsere beiden Hände verschieden in der Struktur: wie wir sie auch drehen und wenden mögen, sie sind von oben betrachtet nicht zur Deckung zu bringen. Wenn wir die rechte Hand vor den Spiegel halten und das Spiegelbild räumlich ausschneiden könnten, würden wir unsere linke Hand erhalten. Diese Unterscheidung in Bild und strukturverschiedenes Spiegelbild ist immer dann möglich, wenn der gespiegelte Gegenstand keine Symmetrieebene besitzt, wenn es keine Ebene gibt, in der man durch Zerschneiden zwei gleiche Hälften erhält. Das ist weder bei einer Hand noch bei einer Schraube möglich: Bild und Spiegelbild sind strukturverschieden und wir unterscheiden rechte Hand und linke Hand, in Analogie Rechtsschraube und Linksschraube. So werden auch unsere Moleküle als *Linksmoleküle* und *Rechtsmoleküle* bezeichnet, wenn sie keine Symmetrieebene besitzen und somit in der Struktur von Bild und Spiegelbild existieren können.

Welche Molekülstruktur allerdings als Rechtsform und welche als Linksform bezeichnet werden soll, das muss jeweils bei den entsprechenden Molekülklassen (das sind strukturverwandte Moleküle) abgesprochen werden. Die Information "links" und "rechts" bei den Molekülen wird durch die Anfangsbuchstaben der lateinischen Ausdrücke "dextra" (rechts) und "laevis" (links) gegeben. Demnach existieren unter den Molekülen ohne Symmetrieebene *D-Moleküle* und *L-Moleküle*. Wir sprechen von Spiegelbildisomerie.

Zunächst ist uns das Problem der Spiegelbildisomerie bei einem substituierten Methan-Tetraeder begegnet. Die gleichen Erscheinungen treten aber auch bei Oktaedern und anderen Molekülformen auf (vgl. (3) in Abb. 6.23). Nehmen wir an, wir könnten an ein S-Atom oktaedrisch drei F-Atome, ein Cl-Atom, ein Br-Atom und ein I-Atom knüpfen. Besetzen wir die obere Spitze des Oktaeders mit einem Cl-Atom, die unter Spitze mit einem F-Atom, so können wir in der dazwischen liegenden Quadratebene auf die Ecken noch zwei F-Atome, ein Br- und ein I-Atom verteilen. Besetzen wir im Uhrzeigersinn mit den Atomen F-F-Br-I, so erhalten wir das Spiegelbildisomere durch Besetzung im Gegenuhrzeigersinn F-F-Br-I.

Die eindeutige Information über die Struktur von L- und D- Molekülen anhand von Struktursymbolen auf dem flachen Papier ist nicht einfach. Am besten funktioniert beispielsweise die Projektion des Modells eines tetraedrisch geformten Moleküls, wenn man ein Atom als Tetraederspitze deklariert und anhand des Uhrzeigers die Reihenfolge der anderen Atome angibt (vgl. (1) in Abb. 6.23).

Ähnlich kann man auch einen Oktaeder projizieren. Die Spitzen werden durch bestimmte Atome festgelegt, in unserem Beispiel mit einem Cl- und einem F-Atom (vgl (3) in Abb. 6.23). Der Strukturunterschied ergibt sich dann aus der Angabe der Reihenfolge der geknüpften vier Atome in der Quadratebene im Uhrzeigersinn oder im Gegensinn, wie bereits ausgeführt.

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, dass sich Cis-Trans-Isomerie und Spiegelbildisomerie als spezielle Fälle der Konfigurationsisomerie oder der Stereoisomerie darstellen.

## 6.6. Im gewählten System nicht beschreibbare Strukturen

Wie die vorangehenden Kapitel zeigen, kann man eine große Vielzahl von Molekülen anhand unseres Systems mit gerichteten Normbindefähigkeiten kombinieren und beschreiben. Der Nicht-Chemiker wird im allgemeinen mit dieser einfachen Beschreibungsmethode auskommen. Anhand von zwei sehr häufig vorkommenden Molekülen können wir aber bereits die Grenzen dieser Beschreibungsmethode aufzeigen.

Es existiert eine Hantel aus einem C-Atom und einem O-Atom: das CO-Molekül des Kohlenstoffmonoxids. Anhand unserer Kombinationsmethode ist diese Hantel nicht vorhersehbar, da wir ein C-Atom mit zwei Bindefähigkeiten einsetzen müssten, um das O-Atom wie üblich mit zwei Bindefähigkeiten absättigen zu können. Oder wir müssten dem O-Atom vier Normbindefähigkeiten zuordnen, damit es reibungslos mit einem C-Atom verknüpft werden kann. Beide Beschreibungen der Bindung der CO-Hantel sind nicht besonders brauchbar, aber die Hantel existiert!

Weiterhin existiert eine Hantel aufgebaut aus einem N-Atom und einem O-Atom: das NO-Molekül des Stickstoffmonoxids. Es passt hier weder eine Zweifachbindung für das N-Atom noch eine Dreifachbindung für das O-Atom. Aber auch diese Hantel existiert mit Sicherheit, wie die Messergebnisse aus dem Labor bezeugen.

Die Chemiker gehen nun von der Philosophie aus, dass es übergeordnete Gemeinsamkeiten der Bindungsmechanismen geben muss, die sowohl für ein H<sub>2</sub>O-Molekül gelten, das wir gut beschreiben können, als auch für die Moleküle CO und NO, die in unser Beschreibungssystem nicht passen.

Physiker und Physikochemiker haben die Vorstellungen von den Bindekräften eines Atoms im Laufe der Zeit sehr verfeinert und die Beschreibungsmethoden der chemischen Bindung umfassend erweitert. In diesem erweiterten System können Physiker und Chemiker heute etwa die Moleküle NO und CO bindungsmäßig anhand von Energieüberlegungen zufriedenstellend beschreiben. Auch wir erweitern in einem späteren Band unser Beschreibungssystem der chemischen Bindung, um gerichtete Bindungen, die etwa auch zwischen Metall-Atomen und Nichtmetall-Atomen gefunden wurden, ebenfalls beschreiben zu können.

Durch neu entwickelte Bindungsmodelle haben es die Physiker vielleicht erreicht, die Zahl



erfolgreich beschreibbarer Moleküle von 90 % auf 95 % der heute bekannten Moleküle zu erhöhen. Aber immerhin heißt das auch, dass das von uns verwendete Beschreibungssystem etwa 90 % der bekannten Moleküle erfasst !

---

Lieber Leser, liebe Leserin,

**dieses war der dritte Streich, doch der vierte folgt sogleich.**

Bei der Kombination von Grundbausteinen der Materie sind in Band 2 die Metall-Atome „links und links im PSE“ gedanklich verknüpft worden, im vorliegenden Band 3 die Nichtmetall-Atome „rechts und rechts im PSE“. Im Band 4 soll nun die Kombination vieler Ionen „links und rechts im PSE“ erfolgen, um die große Klasse der Salze und deren Kristallstrukturen kennen zu lernen. Wie beim Bau von Kugelpackungen zum Aufbau der Metallstrukturen sollen wieder Kugelpackungsmodelle zum Aufbau der Salzstrukturen so genau beschrieben werden, dass Sie sie nachbauen können - und somit leicht in das Salze-Kapitel quereinsteigen können !