

## 7 Chemische Bindung

### 7.1 Verbindungen - Prozentuale Zusammensetzungen

Von Verbindungen kennt man zunächst oft die empirische Formel.

Beispiel: 2 Mol Eisen verbindet sich mit 3 Mol Sauerstoff zu einem Mol Eisen(III)-oxid



Wieviel Massenprozent Eisen sind in der Verbindung?

$$m_{Fe} = n_{Fe}M_{Fe} = 2 * 55.8 g = 111.6 g \quad ; \quad m_O = n_O M_O = 3 * 16.0 g = 48 g \quad ; \quad m_{Fe_2O_3} = 159,6 g \quad (2)$$

Der Anteil von Fe ist

$$\frac{m_{Fe}}{m_{Fe_2O_3}} = 0.7 \quad (3)$$

Der Eisengehalt eines Erzes, das zu 70 % aus  $Fe_2O_3$  besteht, beträgt danach 49 %.

Bei einer chemischen Analyse einer Verbindung erhält man ihre prozentuale Zusammensetzung. Daraus kann man häufig deren empirische Formel ermitteln:

Beispiel: Die empirische Formel einer Verbindung, die aus 43.6 % P und 56.4 % O besteht, ist so zu erhalten: a) Molzahlen bestimmen:

$$n_P = \frac{m_P}{M_P} = \frac{43.6 g}{30.97 gmol^{-1}} = 1.41 mol \quad ; \quad n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{56.4 g}{16.0 gmol^{-1}} = 3.53 mol \quad (4)$$

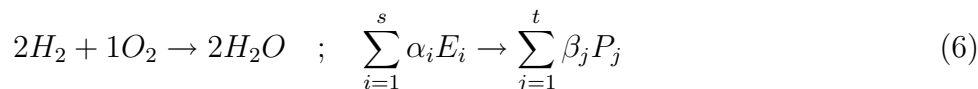
Hieraus:

$$\frac{n_P}{n_O} = \frac{2}{5} \quad (5)$$

Die empirische Summenformel des Stoffes ist also  $P_2O_5$ . Da man die molare Masse des Stoffes aber zu  $M = 284 gmol^{-1}$  bestimmt, und die Molmasse von  $P_2O_5$   $M_{P_2O_5} = 142 gmol^{-1}$  ist, resultiert als Molekularformel  $P_4O_{10}$ .

### 7.2 Chemische Reaktionsgleichungen

Reaktanden (Edukte)  $\rightarrow$  Produkte



Die Reaktionsformel ist eine Umsatzformel. Die Koeffizienten  $\alpha_i > 0$  und  $\beta_j > 0$  geben die beteiligten Molzahlen von Edukten( Reaktanden) und Produkten an.

Zusammenfassung der Schreibweise (mit Koeffizienten  $\nu_k > < 0$ )

$$\sum_{k=1}^u \nu_k Y_k = 0 \quad (7)$$

Zur Aufstellung der Reaktionsgleichung muß man die Formeln aller Edukte und Produkte kennen. Die stöchiometrischen Koeffizienten werden nach dem Prinzip der Erhaltung der Masse der beteiligten Elemente ausgeglichen. Beispiel: Aus Wasserdampf,  $H_2O(g)$ , und Eisen,  $Fe(s)$ , entstehen Wasserstoff,  $H_2(g)$ , und Eisen(IV)-oxid  $Fe_3O_4(s)$ .



### 7.3 Begrenzende Reaktanden

Aus 2 Mol  $H_2$  und aus 2 Mol  $O_2$  erhält man nur zwei Mol  $H_2O$ .  $H_2$  ist der begrenzende Reaktand. 1 Mol  $O_2$  wird nicht verbraucht.

Aus 4 Mol Eisen und 5 Mol Wasser kann man  $1.25 * 4 = 5$  Mol  $H_2$  erhalten.  $H_2O$  ist der begrenzende Reaktand in der Reaktionsgleichung.

### 7.4 Ausbeute bei chemischen Reaktionen

Die begrenzenden Reaktanden bestimmen die theoretische Ausbeute bei einer chemischen Reaktion. Beispiel: Wieviel Gramm Stickstofftrifluorid ( $NF_3$ ) kann man aus 4 g Ammoniak ( $M_{NH_3} = 17.0 \text{ g mol}^{-1}$ ) und 14 g Fluor ( $M_{F_2} = 38.0 \text{ g mol}^{-1}$ ) erhalten?

Reaktionsgleichung:



Die Molzahlen sind:

$$n_{NH_3} = \frac{4}{17} = 0.235 \text{ mol} \quad ; \quad n_{F_2} = \frac{14}{38} = 0.368 \text{ mol} \quad (10)$$

Begrenzender Reaktand:

$$\frac{n_{NH_3}}{1 \text{ mol}} = 0.235 > \frac{n_{F_2}}{3 \text{ mol}} = 0.123 \quad (11)$$

Die Fluor - Menge wirkt begrenzend. Die maximal umsetzbaren Stoffmengen sind 0.123 mal die Koeffizienten der Reaktionsgleichung. Die Höchstmenge an  $NF_3$  ist:

$$n_{NF_3} * M_{NF_3} = m_{NF_3} = 0.123 \text{ mol} * 71.0 \text{ g mol}^{-1} = 8.72 \text{ g} \quad (12)$$

### 7.5 Grenztypen der chemischen Bindung

- Ionenbindung (heteropolare Bindung)
- Atombindung (kovalente, homöopolare Bindung)
- Metallbindung
- Van der Waals Bindung ( zwischenmolekulare Wechselwirkung)

### 7.6 Ionenkristalle und Bindung

Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung von ausgeprägt metallischen Elementen mit ausgeprägt nichtmetallischen Elementen ( Alkali + Halogen = Alkalihalogenide).

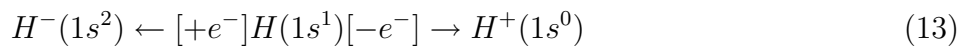
**Tab. 7. 1** Ionische Verbindungen

Gruppe	Beispiele
Halogenide	$NaCl$ , $CaCl_2$ , $CaF_2$ ,
Oxide	$K_2O$ , $CaO$ ,
Sulfide	$Na_2S$ , $ZnS$ ,
Hydroxide	$NaOH$ , $KOH$ , $Ca(OH)_2$ ,
Carbonate	$K_2CO_3$ , $NaHCO_3$ , $CaCO_3$ ,
Sulfate	$MgSO_4$ , $CaSO_4$ , $ZnSO_4$ ,

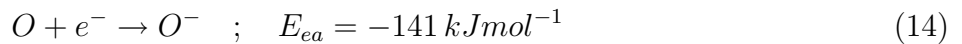
Zu den ionischen Verbindungen gehören unter anderem die in Tabelle 7.1 angegebenen Salze. Elektronenaustausch und ungerichtete sphärisch - symmetrische Coulomb-Wechselwirkung bewirken die Ausbildung von Ionenkristallen verschiedenen Typus. Dieser Aufbau erfolgt in zwei Schritten.

### 7.6.1 Entstehung der Ionen

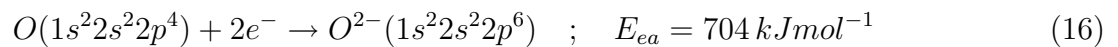
Bei polaren Verbindungen können die Atome mit kleiner Ionisierungsenergie und solche mit negativer Elektronenaffinität Elektronen so austauschen, daß Ionen mit Edelgaskonfigurationen entstehen: Dabei unterscheidet man elektronegative Elemente, deren Atome zur Aufnahme von Elektronen neigen (rechts im PSE), und elektropositive Elemente, deren Atome durch Elektronenabgabe Ionen mit Edelgas - VEK bilden. Wasserstoff nimmt eine besondere Rolle ein:



Für die Bildung eines mehrfach negativ geladenen Ions müssen die Einzelelektronenaffinitäten mit korrektem Vorzeichen berücksichtigt werden



in der Summe:

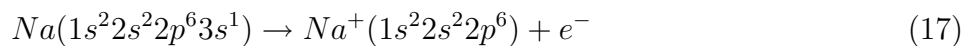


(Neonkonfiguration)

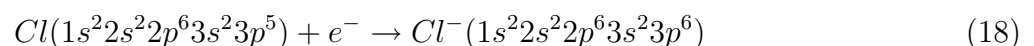
**Tab. 7. 2** Edelgaskonfigurationen der Ionen in der Hauptgruppe

Nr	Hauptgruppe	Ionenladung	Beispiel
I	Alkalimet.	+1	$Li^+, Na^+, K^+$
II	Erdalkalimet.	+2	$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$
III	Erdmetalle	+3	$Al^{3+}$
VI	Chalkogene	-2	$O^{2-}, S^{2-}$
VII	Halogene	-1	$F^-, Cl^-, Br^-, I^-$

Beispiel Kochsalzkristall:

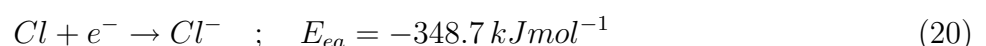
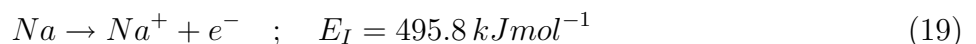


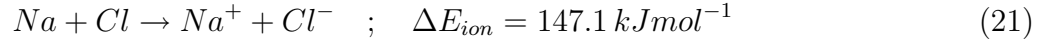
(Neonkonfiguration)



(Argonkonfiguration)

Für die Bildung der Ionen muß Energie zugeführt werden.





Bei großen Abständen sind Atome also energetisch günstiger.

### 7.6.2 Aufbau des Ionenkristallgitters

Es gibt einen Wettbewerb zwischen den anziehenden Coulomb - Kräften und der Abstoßung durch die Überlappung der Elektronenhüllen:

Die Wechselwirkungsenergie der Ionen besteht aus zwei Anteilen. Zusätzlich zur Coulombwechselwirkung  $U_{ij}^C(r)$  kommt eine Abstoßungsenergie  $U_{ij}^A(r)$  infolge der Überlappung der Elektronenhüllen (Pauliprinzip). Setzt man eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand  $r$  an:

$$U_{ij}^A(r) = C \exp\left(-\frac{r}{b_{ij}}\right) \quad (22)$$

so folgt für die Gesamtenergie der Wechselwirkung

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^C(r) + U_{ij}^A(r) = \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 r} + C \exp\left(-\frac{r}{b_{ij}}\right) \quad (23)$$

Eine andere Annahme über die Form der Abstoßungswechselwirkung ist

$$U_{ij}^A(r) = \frac{B_{ij}}{r^n} \quad (24)$$

Dabei kann der Exponent  $n$  Werte zwischen 9 und 12 haben. Für die Gesamtenergie der Wechselwirkung  $U_{ij}(r)$  folgt jetzt

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^C(r) + U_{ij}^A(r) = \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B_{ij}}{r^n} \quad (25)$$

Anziehende Coulombwechselwirkung  $U^C$  und abstoßende Wechselwirkung  $U^A$  führen zu einem Kräftegleichgewicht zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. In diesem Fall erhält man den Gleichgewichtsabstand  $r_{min} = a$ , bei dem die Kraft verschwindet, mit  $e_+ = -e_- = e$  und  $B_{+-} = B$  aus der Forderung, daß

$$\left(\frac{dU_{+-}(r)}{dr}\right)_{r=a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} - \frac{nB}{a^{n+1}} = 0 \quad (26)$$

sein soll. Das gibt

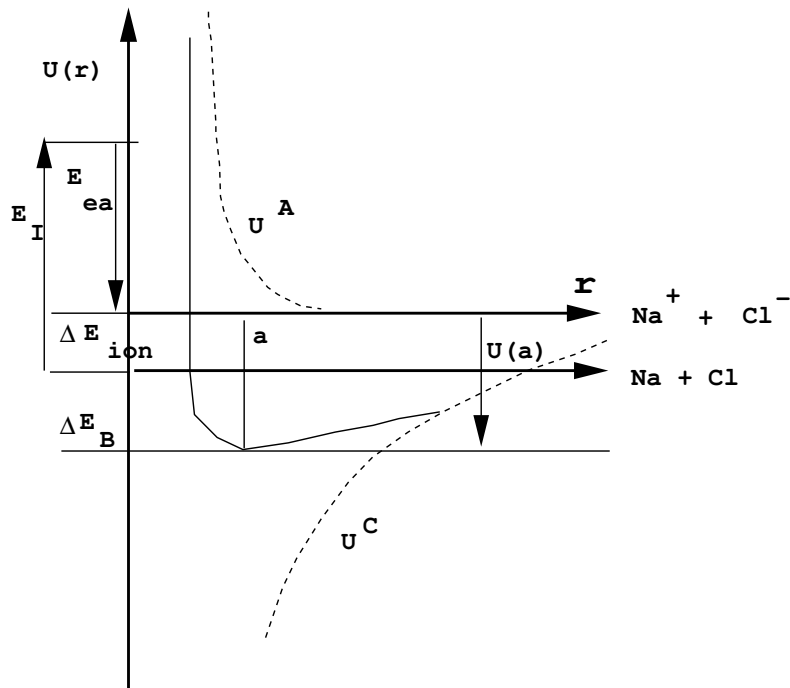
$$a^{n-1} = \frac{4\pi\epsilon_0 B n}{e^2} \quad (27)$$

und mit einem charakteristischen  $B$  - Wert für  $NaCl$  und  $n = 9$  führt das auf einen Gleichgewichtsabstand von  $a = 2.813 \times 10^{-10} m$ , der in Näherung auch als Kontaktabstand im Kristallgitter angesehen werden kann. Hieraus folgt das Minimum der Energie zu

$$U(a) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (28)$$

zu  $-438 \text{ kJmol}^{-1}$  und damit eine Bindungsenergie  $\Delta E_B = U(a) + \Delta E_{ion} = -291 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Die energetischen Verhältnisse bei der Dissoziation von Na und Cl in Verbindung mit der Wechselwirkung der Ionen werden durch folgende Abbildung wiedergegeben:

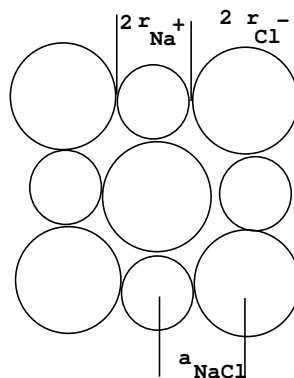


**Fig. 7. 1** Dissoziation von  $NaCl$  - energetische Verhältnisse in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  der Ionen.

$NaCl$  in natürlicher Form existiert als Ionengitter, in dem die positive Ladung des  $Na^+$  durch 6 negative  $Cl^-$  Ladungen im Gleichgewichtsstand  $a$  abgeschirmt wird.

### 7.6.3 Ionenradien

Der Kontaktabstand von Ionen im Gitter ist etwa gleich dem Gleichgewichtsabstand und kann als die Summe der Ionenradien interpretiert werden



**Fig. 7. 2** Zur Definition des Gleichgewichtsabstands im  $NaCl$  - Kristall

$$a_{NaCl} = r_{Na^+} + r_{Cl^-} \quad (29)$$

Bei gleichem Gittertyp (z. B.  $NaCl$  - Gitter mit Koordinationszahl 6 ) kann man bei Kenntnis der Kontaktabstände und eines Ionenradius weitere Ionenradien bestimmen. Pauling berechnete  $r_{O^{2-}} = 0.14 \text{ nm}$  und daraus folgende Tabelle:

**Tab. 7. 3** Radien einiger Ionen in  $10^{-10}m$  (nach Riedel)

Kation	Radius	Anion	Radius
$Li^+$	0.76	$F^-$	1.33
$Na^+$	1.02	$Cl^-$	1.81
$K^+$	1.38	$Br^-$	1.96
$Rb^+$	1.52	$I^-$	2.20
$Cs^+$	1.67	$O^{2-}$	1.40

Kationen sind i.a. kleiner als Anionen.

Innerhalb einer Hauptgruppe nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu:  $Be^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$ . Die größere Kernladung zieht die Elektronenhülle stärker an.

Bei gleicher Elektronenkonfiguration nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl ab:  $O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$ . Bei isoelektronischen Kationen kommt es zu einer stärkeren Abnahme des Ionenradius als bei isoelektronischen Anionen.

#### 7.6.4 Kristallgittertypen

Den möglichen Koordinationszahlen um ein Ion entsprechen verschiedene Anordnungen maximaler Symmetrie:

**Tab. 7. 4** Koordinationszahlen und Anordnungen von Ionen

Koord.Zahl	2	3	4	6	8	12
Anordnung	linear	Dreieck	Tetraeder	Oktaeder	Würfel	Kuboktaeder

AB - Verbindungen liegen in drei Strukturformen vor:

(i) CsCl - Struktur mit der Koordinationszahl 8. ( Kubisch - raumzentrierte Anordnung - jedes  $Cs^+$  - Ion hat 8  $Cl^-$  - Ionen als Nachbarn ).

(ii) NaCl - Struktur mit der Koordinationszahl 6. ( Kubisch - flächenzentrierte Anordnung der  $Cl^-$  - Ionen. Alle Oktaeder - Lücken sind mit  $Na^+$  - Ionen ausgefüllt ).

(iii) ZnS - oder Zinkblende - Struktur mit der Koordinationszahl 4. ( Jedes Atom wird tetraedrisch von 4 Atomen der anderen Sorte umgeben ).

$AB_2$  Strukturen:

(i) Fluorit - Typ ( $CaF_2$ ). Koordinationszahlen: 8:4. Die  $Ca^{2+}$  - Ionen sind würfelförmig von 8  $F^-$  - Ionen umgeben, diese sind jeweils mit 4  $Ca^{2+}$  - Ionen tetraedrisch koordiniert.

(ii) Rutil - Typ ( $TiO_2$ ). Koordinationszahlen: 6:3.

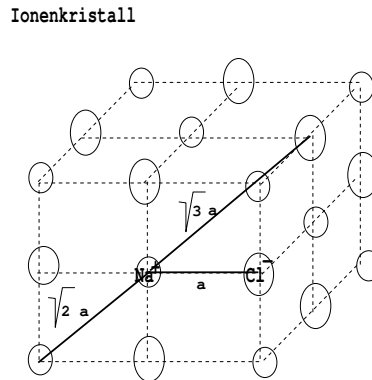
(iii) Christobalit - Struktur (  $SiO_2$  ) Koordinationszahlen: 4:2. Die Si - Atome sind tetraedrisch von 4 O - Atomen umgeben, die O - Atome mit zwei Si - Atomen linear koordiniert.

In verschiedenen Gittern hat ein Ion verschiedene Größe:

Wenn  $r_{ion} = f_{KZ}r_0$ , so ist  $f_8 = 1.1$ ,  $f_6 = 1.0$  und  $f_4 = 0.8$ .

### 7.6.5 Gitterenergie

Die Berechnung des Coulomb - Anteils der Gitterenergie, der Gesamtwechselwirkung eines Kations (Anions) mit allen anderen Ionen des Kristalls erfolgt nach einem Schema, das in der folgenden Abbildung deutlich wird:



**Fig. 7. 3** Zum Aufbau eines  $NaCl$  - Kristalls

Die Coulomb' sche Gitterenergie läßt sich nach Fig. 7. 3 aus den Positionen der Ionen relativ zu einem ausgewählten Bezugsion ermitteln:

$$U_i^C = \sum_{j \neq i} U_{ij}^C(r_{ij}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right) \quad (30)$$

Die Terme in der Klammer lassen sich aufsummieren:

$$U_i^C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} (6 - 8.485 + 4.619 - 3.0 + \dots) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} f_M \quad (31)$$

$f_M$  ist die Madelungkonstante, eine nur vom Typ des Kristallgitters abhängige Größe. Für Gitter vom NaCl-Typ ist  $f_M = 1.748$ . Für 1 mol Salz ist bei einwertigen Ionen ( z.B.  $NaCl$ )

$$U_G^C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N_A} U_i^C = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 a} f_M \quad (32)$$

( Der Faktor  $\frac{1}{2}$  muß eingefügt werden, da jedes Ion einmal als Zentralion und einmal als Bestandteil des Gitters erscheint.)

Die Abstoßungsenergie im Kristallgitter ist von kurzer Reichweite. Es werden nur die nächsten sechs Nachbarn um ein herausgegriffenes Ion berücksichtigt. Die Modellrechnung mit dem Exponentialpotential liefert für 1 mol:

$$U_G^A = \frac{1}{2} N_A * 6 * C \exp\left(-\frac{a}{b}\right) \quad (33)$$

Die Konstante  $C$  erhält man, indem die Gitterenergie als Funktion des Abstands  $r$  zwischen den Ionen aufgefaßt wird, die im Gleichgewicht ( $r=a$ ) ein Minimum haben muß

$$U_G(r) = U_G^C(r) + U_G^A(r) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} f_M + \frac{1}{2} N_A * 6 * C \exp\left(-\frac{r}{b}\right) \quad (34)$$

Aus

$$\left(\frac{\partial U_G(r)}{\partial r}\right)_{r=a} = 0 \quad (35)$$

folgt

$$C = \frac{e^2 f_M b}{3 * 4\pi\epsilon_0 a^2} \exp\left(\frac{a}{b}\right) \quad (36)$$

so daß

$$U_G = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 a} f_M \left(1 - \frac{b}{a}\right) \quad (37)$$

Für NaCl mit

$$a = 0.28 \text{ nm} \quad ; \quad b = 0.034 \text{ nm} \quad ; \quad f_M = 1.748 \quad (38)$$

folgt

$$U_G(\text{NaCl}) = -757.3 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1} \quad (39)$$

## 7.7 Atombindung, kovalente Bindung

### 7.7.1 Charakterisierung, Lewis - Formeln

Atombindung tritt auf, wenn Nichtmetallatome miteinander eine chemische Bindung eingehen. Nach Lewis erfolgt bei einer Atombindung der Zusammenhalt durch ein einzelnes Elektronenpaar, das beiden Atomen gemeinsam angehört.

Elektronen innerer Schalen sind an der Bindung nicht beteiligt. Man muß zunächst nur die Elektronen der äußersten Schale berücksichtigen. Bei Übergangsmetallen können auch d-Elektronen der zweitäußersten Schale an der Bindung beteiligt sein.

- Reichweite der Bindung: kurzreichend (0.1 bis 0.2 nm).
- Stärke der Bindung:  $200 - 800 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$ , das entspricht etwa  $100 - 300 k_B T$  ( $1 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$  sind etwa  $0.4 k_B T$  bei  $T = 298 \text{ K}$ ).
- Atombindungen sind abgesättigt, stöchiometrisch, ihre Stärke nimmt mit der Bindungslänge ab.

Über bindende gemeinsame Elektronenpaare wird Edelgaskonfiguration erhalten (Oktettregel). Die nachfolgende Abbildung zeigt Beispiele für  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ .

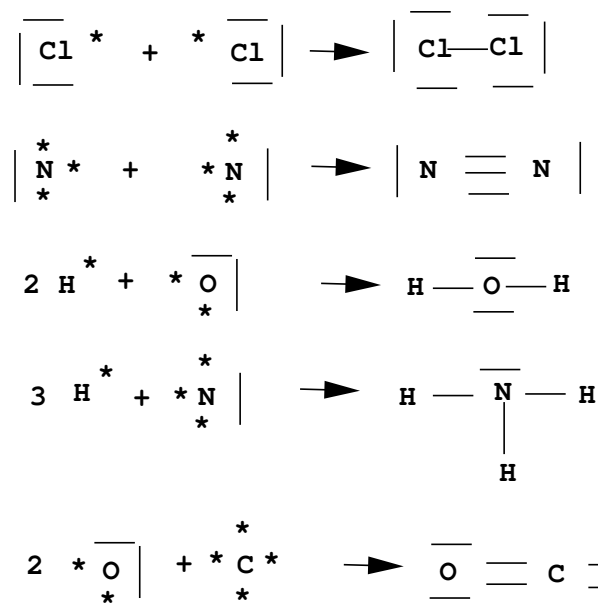


Fig. 7. 4 Lewis - Formeln für die Verbindungen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ .

### 7.7.2 Atombindung - 2. Periode

Die Elemente der 2. Periode des Periodensystems können verschiedene Elektronenkonfigurationen für Atombindungen haben. Die nachfolgende Tabelle zeigt einige Möglichkeiten. Dabei bedeuten 1 und 0 verschiedene Spinkonfigurationen ( Spin auf: 1 , Spin ab: 0 ). Ein Stern am Elementsymbol bedeutet einen angeregten Zustand des Elements, wobei ein Elektron aus einem gepaarten Zustand niedrigerer Energie in einen ungepaarten Zustand höherer Energie übergeht. Der angeregte Zustand ist jedoch ein Zustand höherer Symmetrie, der zur Ausbildung gleichartiger Bindungen mit mehreren gleichen Reaktionspartnern führt (  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  ).

Tab. 7. 5 Elektronenkonfigurationen für Atombindungen von Elementen der 2. Periode

Atom, Ion.	K 1s	L			Bind. Zahl	Äußere El.	Beispiele
		2s	2p				
$\text{Li}$	$[\text{He}]$	1			1	2	$\text{LiH}$
$\text{Be}^*$	$[\text{He}]$	1	1		2	4	$\text{BeCl}_2$
$\text{B}^*$	$[\text{He}]$	1	1	1	3	6	$\text{BF}_3$
$\text{B}^-, \text{C}^*, \text{N}^+$	$[\text{He}]$	1	1	1	4	8	$\text{BF}_4^-, \text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
$\text{N}, \text{O}^+$	$[\text{He}]$	10	1	1	3	8	$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+$
$\text{O}, \text{N}^-$	$[\text{He}]$	10	10	1	2	8	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_2^-$
$\text{O}^-, \text{F}$	$[\text{He}]$	10	10	10	1	8	$\text{OH}^-, \text{HF}$
$\text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{Ne}$	$[\text{He}]$	10	10	10	0	-	

Die Atome der 2. Periode können maximal vier kovalente Bindungen ausbilden. Dabei wird versucht, die stabile Aussenschale mit 8 Elektronen zu erreichen ( Oktett - Regel). Die Oktett - Regel gilt streng auch für Elemente höherer Perioden, wenn nur p - und s - Orbitale zur Bindung genutzt werden.

### 7.7.3 Atombindung - 3. Periode

Elektronenkonfigurationen von Elementen der 3. Periode des Periodensystems für mögliche Bindungen werden in der folgenden Tabelle gezeigt. Bei der Verbindungsbildung kommt es zu Anregung und zu Mehrfach - Anregung der Valenzelektronen ( Schwefel und Kohlenstoff ).

**Tab. 7. 6** Elektronenkonfigurationen für Atombindungen von Elementen der 3. Periode

Atom, Ion.	3s	3p			3d			Bind. Zahl	Äußere El.	Beispiele
<i>Na</i>	1							1	2	-
<i>Mg*</i>	1	1						2	4	-
<i>Al*</i>	1	1	1					3	6	<i>AlCl<sub>3</sub></i>
<i>Si*</i>	1	1	1	1				4	8	<i>SiCl<sub>4</sub></i>
<i>P</i>	10	1	1	1				3	8	<i>PH<sub>3</sub></i>
<i>P*</i>	1	1	1	1	1			5	10	<i>PF<sub>5</sub></i>
<i>S</i>	10	10	1	1				2	8	<i>H<sub>2</sub>S</i>
<i>S*</i>	10	1	1	1	1			4	10	<i>SF<sub>4</sub></i>
<i>S**, Si<sup>2-</sup>, P<sup>-</sup></i>	1	1	1	1	1	1		6	12	<i>SF<sub>6</sub>, (SiF<sub>6</sub>)<sup>2-</sup></i>
<i>Cl</i>	10	10	10	1				1	8	<i>HCl</i>
<i>Cl*</i>	10	10	1	1	1			3	10	<i>ClF<sub>3</sub></i>
<i>Cl**</i>	10	1	1	1	1	1		5	12	<i>HClO<sub>3</sub></i>
<i>Cl***</i>	1	1	1	1	1	1	1	7	14	<i>HClO<sub>4</sub></i>
<i>S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ar</i>	10	10	10	10				0	-	-

Bei Elementen der 5. bis 7. Gruppe kann die Anregung von Elektronen der d - Unterschale erfolgen. Die höchste Anzahl möglicher Bindungen ist identisch mit der Gruppennummer.

### 7.7.4 Lewis - Formeln, Formalladung und Mesomerie

Die Zahl der kovalenten Bindungen entspricht oft der Zahl der Elektronen, die noch fehlen, um Edelgas - Valenzelektronenkonfiguration zu erhalten. Bei Nichtmetallen ist die Zahl der Valenzelektronen  $Z=N$ , der Gruppennummer, d.h. es sind  $(8-N)$  Bindungen möglich.

Zeichnen von Lewis - Formeln:

Beispiel: Methanal ( Formaldehyd)  $CH_2O$ :

1. Wenn möglich, schreibt man die Symbole der Elemente so auf, daß gebundene Elemente beieinander stehen:  $H_2CO$ .

2. Die äußeren oder Valenzelektronen der beteiligten Elemente werden zusammengezählt ( $Z_{ve}$ ). Bei einem neutralen Molekül ist das die Summe der Elektronen der Atome, bei einem Anion wird die Anzahl der Ladungen zugezählt, bei einem Kation abgezogen. Bei  $H_2CO$  ist das  $Z_{ve} = 2 * 1(v.H) + 4(v.C) + 6(v.O) = 12$ .

3. Die Gesamtzahl möglicher Bindungselektronen  $Z_G$  ergibt sich so, daß jedes H von 2 Elektronen und jedes andere Atom X von 8 Elektronen umgeben ist. Bei  $H_2CO$  ist das  $Z_G = 2 * 2(v.H) + 8 * 2(v.C, O) = 20$ .

4. Zur Bestimmung der an den Bindungen beteiligten Elektronen  $Z_{be}$  zieht man ab:

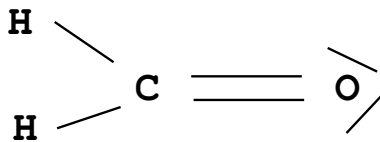
$$Z_{be} = Z_G - Z_{ve} \quad (40)$$

Bei  $H_2CO$  ist  $Z_{be} = 8$ . Damit sind vier Bindungen möglich.

5. Die Atome der Formeln erhalten zunächst Einfachbindungen. Danach werden die übrigen Elektronenpaare so auf die Atome verteilt, daß möglichst jedes Atom Edelgas -VEK erhält. Wenn alle Valenzelektronen in der Formel erscheinen, hat man bereits die Lewis - Formel.

6. Ist für einige Atome die Oktettregel noch nicht erfüllt, da nicht genügend Elektronenpaare vorhanden sind, werden lokalisierte Elektronenpaare zur Bildung von Doppel - oder Dreifachbindungen herangezogen, bis die mögliche Bindungszahl  $Z_{be}$  erreicht ist.

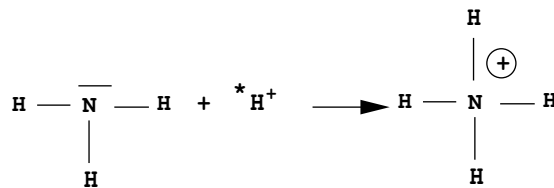
Die nachfolgende Abbildung zeigt die resultierende Lewis - Struktur für Formaldehyd:



**Fig. 7. 5** Lewis - Formel für die Verbindung  $CH_2O$  ( Methanal, Formaldehyd ).

Als Entscheidungshilfe zwischen verschiedenen möglichen Lewis - Formeln wird das Konzept der formalen Ladung herangezogen.

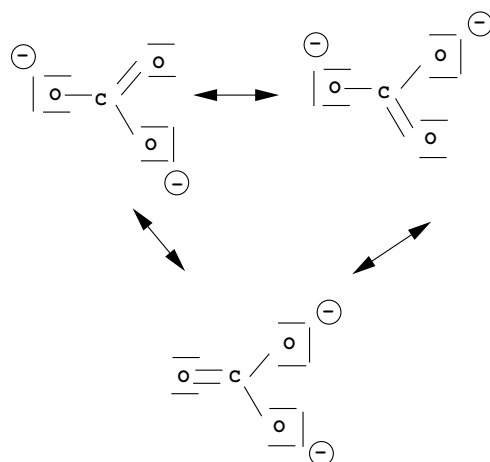
Die (8-N) Regel ist für Ammoniak  $NH_3$  mit (N=5) erfüllt, nicht jedoch für das Ammoniumkation  $[NH_4]^+$ . Wenn man in diesem Falle dem zentralen Stickstoff eine formale Ladung +1 zuerkennt, hat dieser nur noch 4 Valenzelektronen, und die (8-N) Regel ist erfüllt. Die nachfolgende Abbildung zeigt das am Beispiel des Ammoniumkations  $[NH_4]^+$ :



**Fig. 7. 6** Zur Bestimmung der Formalladung beim Ammoniumkation  $[NH_4]^+$ .

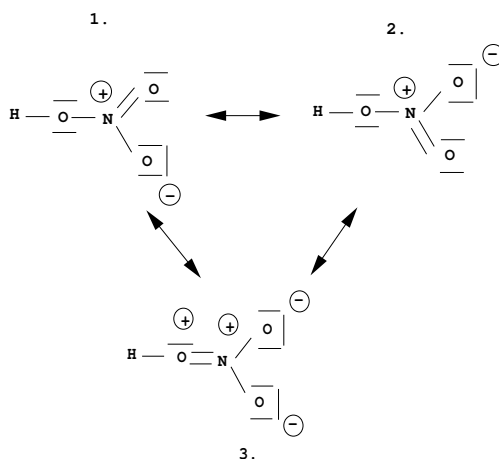
Eine Formalladung wird berechnet, indem man die Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen zwischen den gebundenen Atomen aufteilt, d.h. für jede kovalente Bindung erhält jedes der beteiligten Atome je ein Elektron. Die Anzahl der so erhaltenen Elektronen wird für jedes Atom mit dessen Valenzelektronenzahl verglichen. Aus der Differenz ergibt sich die Formalladung des Atoms.

Sind mehrere Zuordnungen der Bindungen möglich, spricht man von Grenzstrukturen (Mesomerie). Die folgende Abbildung zeigt das am Beispiel des Karbonatanions  $[CO_3]^{2-}$ :



**Fig. 7. 7** Mesomere Grenzstrukturen beim Karbonatanion  $[CO_3]^{2-}$ .

Das Konzept der Formalladung hilft manchmal bei der Entscheidung, welche der verschiedenen Grenzstrukturen auftreten können. Das wird am Beispiel der Salpetersäure  $HNO_3$  diskutiert. Es ist  $Z_{ve} = 1(v.H) + 5(v.N) + 3 * 6(v.O) = 24$ , bei  $Z_G = 2 + 4 * 8 = 34$ . Es gibt also  $Z_{be} = 10$  Bindungselektronen für 5 Bindungen. Bei der Verteilung kommt es zu verschiedenen Möglichkeiten der Zuordnung formaler Ladungen, wie die folgende Abbildung zeigt:



**Fig. 7. 8** Zur Ermittlung mesomerer Grenzstrukturen bei der Salpetersäure  $HNO_3$ .

Die Formeln 1. und 2. sind gleichwertig, 3. kommt wegen der benachbarten positiven Formalladungen nicht in Betracht.

### 7.7.5 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Molekülorbital

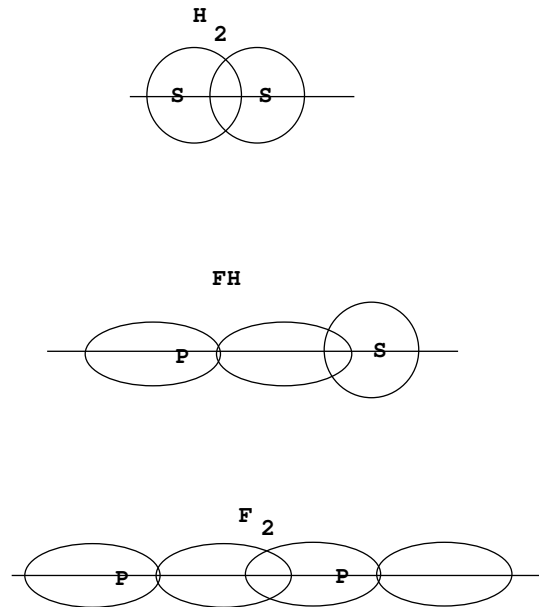
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen und Bindungsenergien der Moleküle werden durch die Lösung der molekularen Schrödingergleichung erhalten. Zwei mögliche Verfahren sind die Valenzbindungs (VB) - Theorie und die Molekülorbital (MO) - Theorie. Bei der VB - Theorie kombiniert man diejenigen Atomorbitale, die zu einem bindenden doppelt besetzten Molekülorbital führen. Die MO - Theorie macht Aussagen über bindende und nichtbindende Molekülorbitale:

$\sigma$  - Bindungen

Die Überlappung von Atomorbitalen entlang der Kernverbindungslinien im Molekül führt zu molekularen  $\sigma$  - Orbitalen. Bei ihnen liegen die Orbitale rotationssymmetrisch zu den

Verbindungsachsen der beteiligten Atomkerne.

Als Beispiele werden in der folgenden Abbildung die  $s-s$ -Überlappung beim Wasserstoffmolekül  $H_2$ , die  $s-p$ -Überlappung beim Fluorwasserstoff  $HF$  und die  $p-p$ -Überlappung beim Fluormolekül  $F_2$  gezeigt:



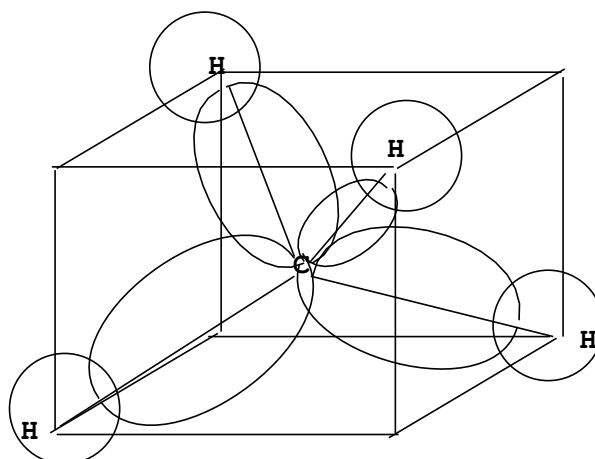
**Fig. 7. 9**  $\sigma$  - Bindungen, die durch Überlappung von  $s$  - und  $p$  - Orbitalen gebildet werden können.

### 7.7.6 Hybridisierung

Angeregte Atome der 2. und 3. Periode ( $B^*, C^*, P^*, S^*, \dots$ ) haben zur Bindung fähige Valenzelektronen in unterschiedlichen Orbitalen. Diese bilden bei Anregung Hybridorbitale, die mit den Valenzelektronen der Reaktionspartner zu bindenden Molekülorbitalen zusammentreten. Es kombinieren nur solche Atomorbitale zu Hybridorbitalen, die ähnliche Energien haben, ( $2s, 2p$ ;  $3s, 3p, 3d$ ; ...).

$sp^3$  - Hybridisierung

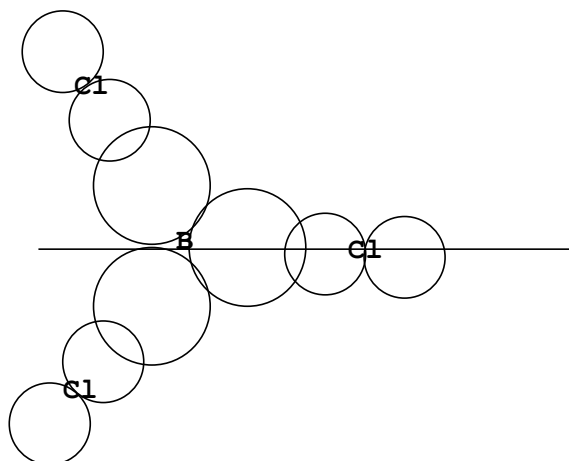
In der folgenden Abbildung wird das Modell des  $CH_4$  Moleküls gezeigt. Vier tetraedrische  $sp^3$ -Hybridorbitale des C - Atoms überlappen mit den  $1s$  - Orbitalen der H - Atome und bilden tetraedrisch koordinierte  $\sigma$  - Bindungen



**Fig. 7. 10** Modell des Methan - Moleküls  $CH_4$  als Beispiel für  $sp^3$  - Hybridisierung.

$sp^2$  - Hybridisierung

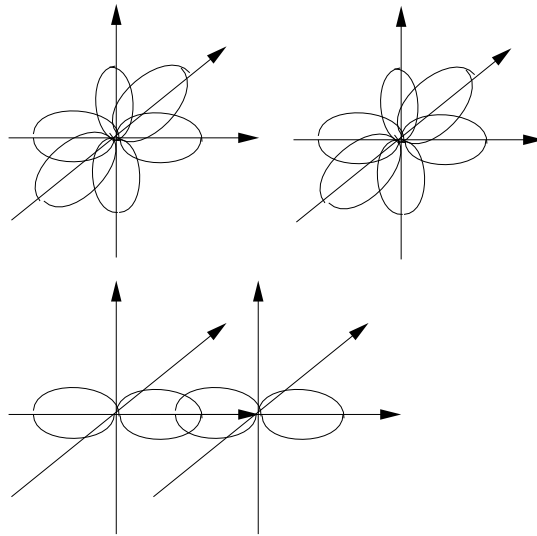
Die  $sp^2$  - Hybridisierung kann man am Beispiel des  $BCl_3$  Moleküls verfolgen. Bor bildet unter Benutzung von 3  $sp^2$  - Hybridorbitalen 3  $\sigma$  - Bindungen mit den 3p - Orbitalen der Cl - Atome. Das Molekül ist eben. Die Cl-B-Cl - Bindungswinkel betragen  $120^\circ$ .



**Fig. 7. 11** Modell des Bortrichlorid - Moleküls  $BCl_3$  als Beispiel für  $sp^2$  - Hybridisierung.

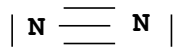
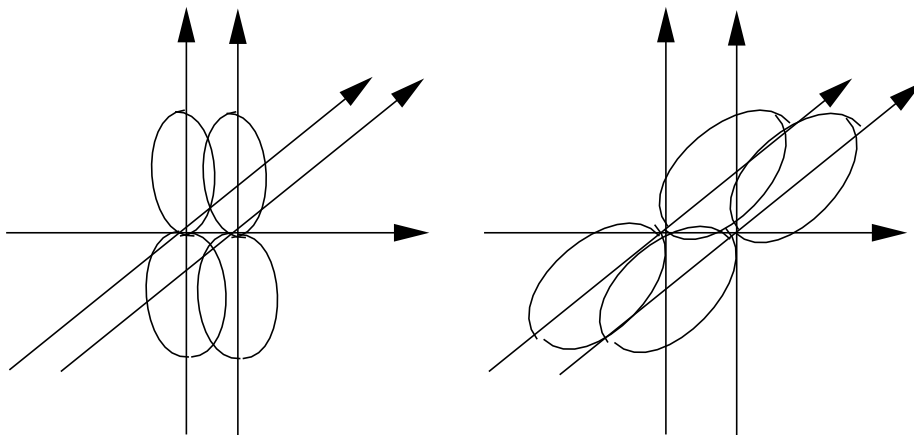
Das  $N_2$  - Molekül,  $\pi$  - Bindungen

Das Stickstoffmolekül  $N_2$  hat eine Dreifachbindung. Die drei Bindungen sind nicht gleichwertig. Zu ihnen tragen die drei  $2p$  - Orbitale der beteiligten N- Atome in unterschiedlicher Weise bei. Die  $p_x$  - Orbitale entlang der Molekülverbindungsachse überlappen zu einer  $\sigma$  - Bindung:



**Fig. 7. 12** Bindungen im Stickstoffmolekül  $N_2$ . Zwei  $N$  - Atome mit  $p$  - Orbitalen, Entstehung der  $\sigma$  - Bindung.

Die senkrecht zur Molekülverbindungsachse liegenden  $p_y$  - und  $p_z$  - Orbitale überlappen zu  $\pi$  - Bindungen:



**Fig. 7. 13** Bindungen im Stickstoffmolekül  $N_2$ . Überlappung der  $p_y$  - und  $p_z$  - Orbitale, Entstehung der  $\pi$  - Bindungen.

Hybridisierung mit Beteiligung von d - Orbitalen

Dieser Fall tritt z. B. beim Molekül  $SF_6$  auf. Die 6 Valenzelektronen des  $S^{**}$  ( 1  $3s$  -, 3  $3p$  - und 2  $3d$  - Orbitale ) hybridisieren zu 6 äquivalenten  $d^2sp^3$  - Hybrid - Orbitalen. An ihnen werden 6  $F$  - Atome oktaedrisch mittels  $\sigma$  - Bindungen koordiniert.

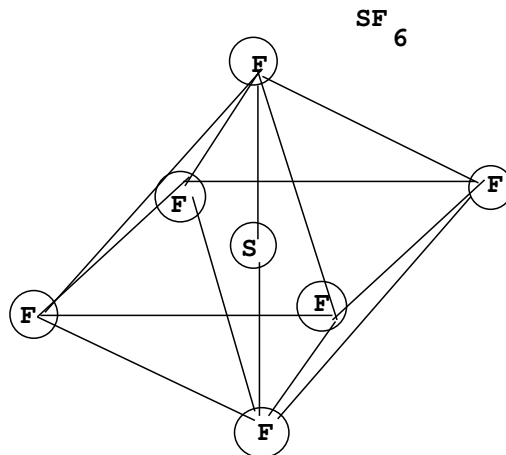


Fig. 7. 14 Bindungen im  $SF_6$  - Molekül unter Beteiligung von  $d^2sp^3$  - Hybrid - Orbitalen.

### 7.7.7 Molekülorbitale

Nach der MO - Theorie halten sich die Elektronen in Molekülorbitalen auf, die sich über das ganze Molekül erstrecken und mehrere atomare Zentren erfassen. In der Nähe eines atomaren Zentrums wird dieser Kern die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im wesentlichen bestimmen. Man kann deshalb in einer ersten Näherung MOs aus Atomorbitalen zusammensetzen (LCAO - Näherung : Linear Combination of Atomic Orbitals).

Am Beispiel der 1s -Orbitale der 2 H - Atome im  $H_2$  Molekül sieht man, daß die möglichen Kombinationen zu bindenden  $\sigma$  -MOs und zu antibindenden  $\sigma^*$  - MOs führen. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen dies. Die Überlappung der Atomorbitale von 2 H - Atomen wird symbolisch durch die Angabe der beiden 1s - Wellenfunktionen vom Typ (  $\exp(-ar)$  ) um die Atomzentren über der Verbindungsachse beider Atome gezeigt

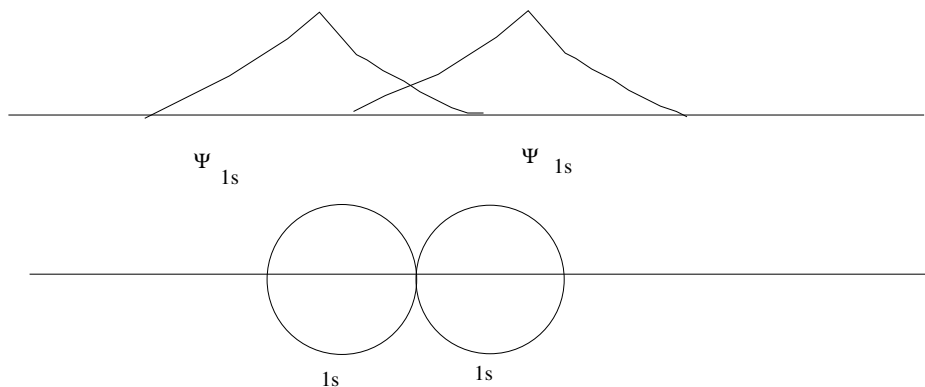
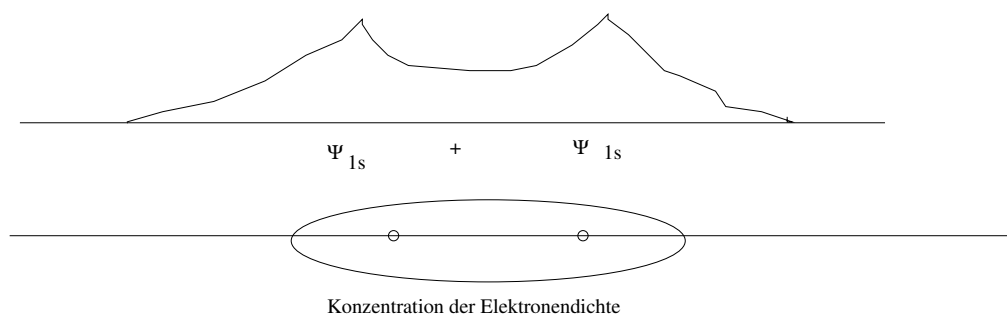


Fig. 7. 15 Überlappung der Atomorbitale von 2 H - Atomen.

Eine Möglichkeit ist die Kombination zu einem bindenden  $\sigma$  - Molekülorbital:

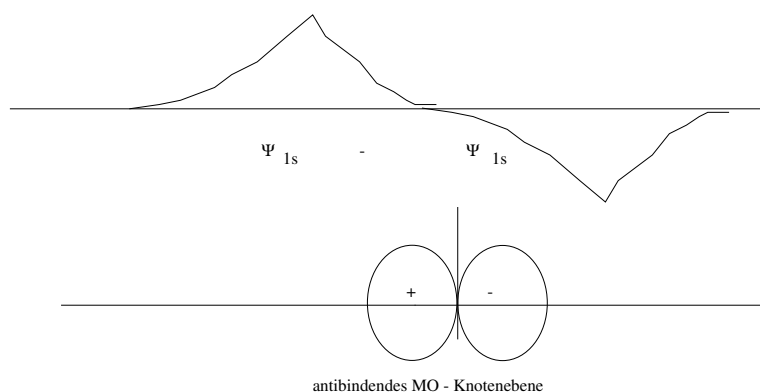
$$\sigma_{1gs} = C_1[\Psi_{1s}^A + \Psi_{1s}^B] \quad (41)$$



**Fig. 7. 16** Bindendes  $\sigma$  - Orbital im  $H_2$  - Molekül.

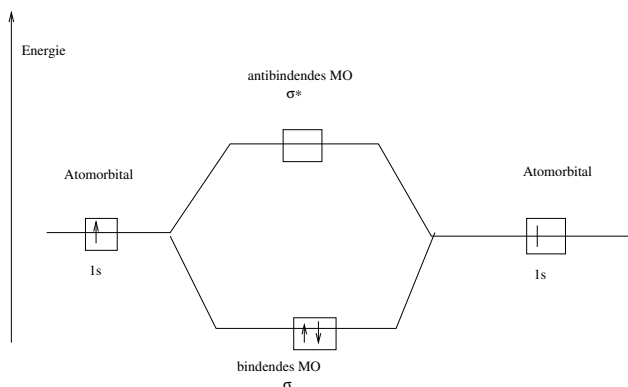
Eine zweite Möglichkeit ist die Kombination zu einem antibindenden  $\sigma^*$  - Molekülorbital:

$$\sigma_{1us}^* = C_2[\Psi_{1s}^A - \Psi_{1s}^B] \quad (42)$$



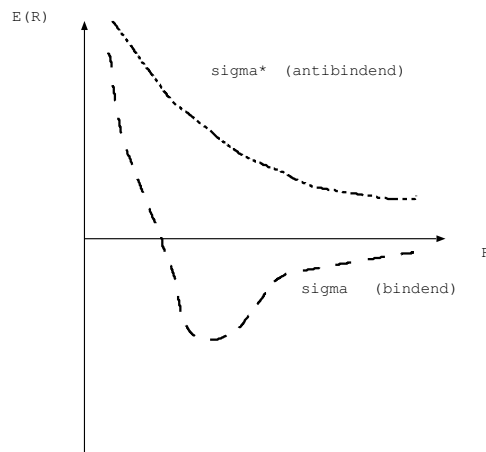
**Fig. 7. 17** Antibindendes  $\sigma^*$  - Orbital im  $H_2$  - Molekül.

Dabei sind  $C_1$  und  $C_2$  Proportionalitätskonstanten, die sichern, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, ein Elektron überhaupt im Bereich des Moleküls zu finden, gleich 1 wird. Die Besetzung der Molekülorbitale mit den Elektronen des Moleküls erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli - Prinzips und der Hundschen Regel. Jedes MO kann nur mit zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt werden. Die beiden Elektronen des  $H_2$  - Moleküls besetzen das energieärmere bindende MO, wie in der folgenden Abbildung dargestellt wird:



**Fig. 7. 18** Die Besetzung der Molekülorbitale beim  $H_2$  - Molekül.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die prinzipielle Abhängigkeit der Energien des bindenden und antibindenden  $\sigma$  - Orbitals des  $H_2$  - Moleküls in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand  $R$  :



**Fig. 7. 19** Die Energie der Molekülorbitale beim  $H_2$  - Molekül als Funktion des Kernabstands.

Die die Gleichgewichtsgeometrie bestimmende Bindungslänge von  $l_B = 0.74 \cdot 10^{-10} m$  ( siehe Tabelle 7.7 ) gehört zum Minimum der Kurve  $\sigma(R)$ .

Ein allgemeines Bild der Entstehung von Molekülorbitalen in der LCAO - Näherung ergibt sich bereits aus dieser Rechnung für das  $H_2$ - Molekül. In bindenden MO's entsteht kovalente Bindung dadurch, daß das bindende Orbital von mehreren Elektronen geteilt wird ( meist von einem Elektronenpaar mit entgegengesetztem Spin ). Die mittlere Elektronendichte ist zwischen den Kernen am größten und hat die Tendenz, diese zusammenzuhalten. Elektronen, die sich ein antibindendes Orbital teilen, tendieren dazu, die Kerne auseinanderzutreiben und die Bindungsstärke zu reduzieren. Der Wettbewerb zwischen diesen Tendenzen wird durch die Bindungsordnung  $BO$  des Moleküls beschrieben, die definiert ist als

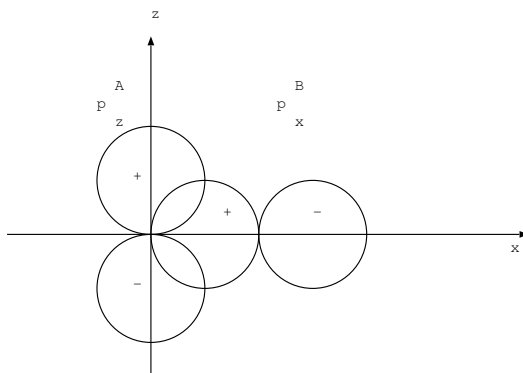
$$BO = \frac{1}{2}(N_B - N_A) \quad (43)$$

Dabei ist  $N_B$  die Anzahl der Elektronen in bindenden und  $N_A$  die Anzahl der Elektronen in nichtbindenden Orbitalen. Zusammen müssen sie die Zahl der Valenzelektronen beider Atome des Moleküls ergeben. Dies gilt allgemein auch für zweiatomige Moleküle, die aus Atomen aus höheren Perioden des PSE gebildet werden. Eine systematische Prozedur zur Herstellung der LCAO - Approximation für die MO's eines beliebigen zweiatomigen Moleküls umfaßt demnach folgende Schritte:

1. Man forme lineare Kombinationen aus den minimalen Basissätzen von Atomorbitalen (AO), um daraus molekulare Orbitale (MO) zu erhalten. Die Gesamtzahl der so erzeugten MO's muß gleich der Anzahl der verwendeten AO's sein.
2. Man arrangiere die MO's nach aufsteigenden Energien.
3. Man füge Elektronen in die MO's ein ( höchstens zwei per MO ), beginnend mit den niedrigsten Orbitalen. Wenn angebracht, verwende man die Hund'sche Regel.

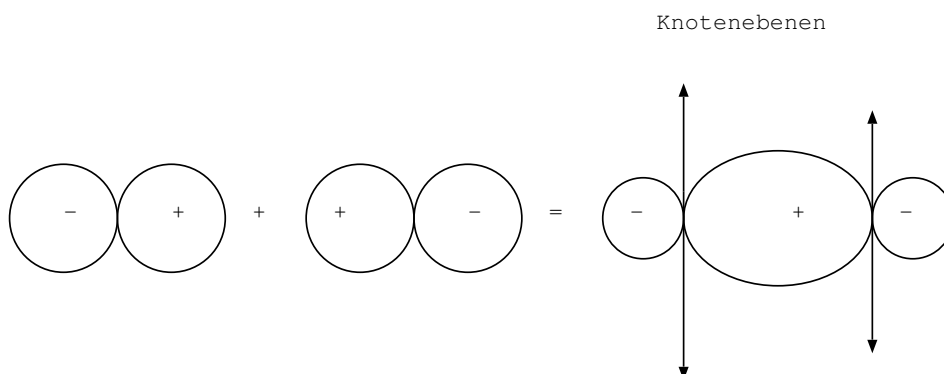
Geht man nun daran, nach diesen Prinzipien homonukleare zweiatomige Moleküle aus Elementen der zweiten Periode zu bilden, so sind als minimale Basissätze die fünf  $1s, 2s$  - und  $2p$  - AO's zu verwenden. Z. B. braucht  $N_2$  mindestens 7 MO's für seine 14 Außenelektronen, kombiniert aus den 10 AO's beider  $N$  - Atome. Die Kombinationsmöglichkeiten lassen sich aus physikalischen Gründen einschränken. Es lassen sich nur Atomorbitale vergleichbarer Energie und gleicher Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse zu Molekülorbitalen kombinieren. Dabei sind die Phasenbeziehungen bei den atomaren  $p$ - Orbitalen zu beachten, die in Abb. 5.8. durch (+) - oder

(-) - Zeichen in den Orbitalkeulen dargestellt wurden. Bindungsbildung benötigt substantiellen Überlapp der Atomorbitale, und dieser liegt nur vor, wenn die Phasenbeziehungen der überlappenden Atomorbitale übereinstimmen. Die nachfolgenden Skizzen sollen das Gesagte verdeutlichen. So ergeben z. B. die Kombinationen von  $p_x^B$  und  $p_z^A$  kein MO:



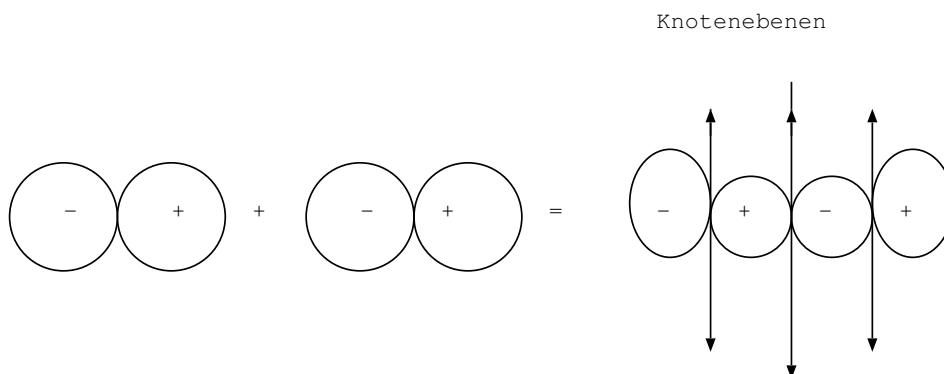
**Fig. 7. 20** Keine MO - Bildung bei dieser Kombination von AO's

Ein bindendes  $\sigma_x^b$  -MO ergibt sich durch folgende Kombination von zwei  $p_x$  - Orbitalen:



**Fig. 7. 21** Bildung eines bindenden  $\sigma_x^b$  - MO's bei der Kombination von zwei  $p_x$  - AO's

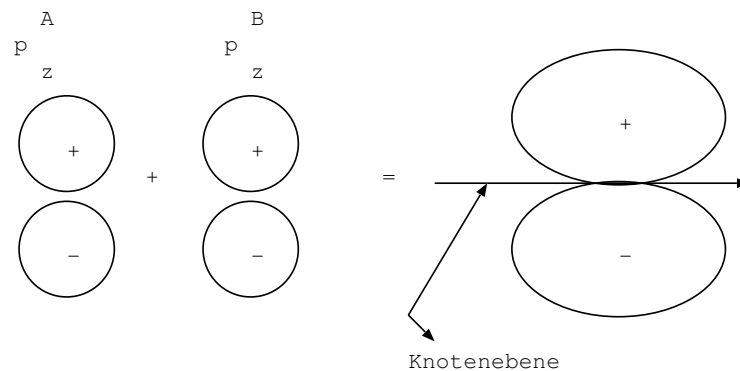
Ein antibindendes  $\sigma_x^*$  -MO ergibt sich durch folgende Kombination von zwei  $p_x$  - Orbitalen:



**Fig. 7. 22** Bildung eines antibindenden  $\sigma_x^*$  - MO's bei der Kombination von zwei  $p_x$  - AO's.

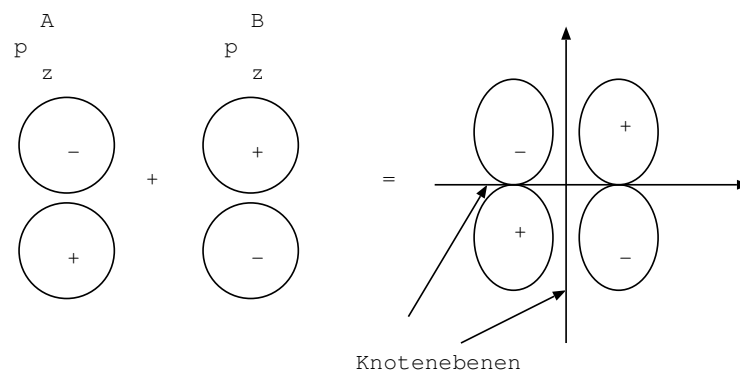
Die Kombination von  $p_z$  - Atomorbitalen ( senkrecht zur Verbindungsachse der Atome ausgerichtet ) führt zu bindenden und antibindenden  $\pi$  - Molekülorbitalen. Auch hier sind wieder

die Phasenbeziehungen in den AO's zu beachten. Ein bindendes  $\pi_z^b$  - Orbital entsteht durch die Kombination zweier  $p_z$  - AO's mit gleicher Phase:



**Fig. 7. 23** Bildung eines bindenden  $\pi_z^b$  - MO's bei der Kombination von zwei  $p_z$  - AO's

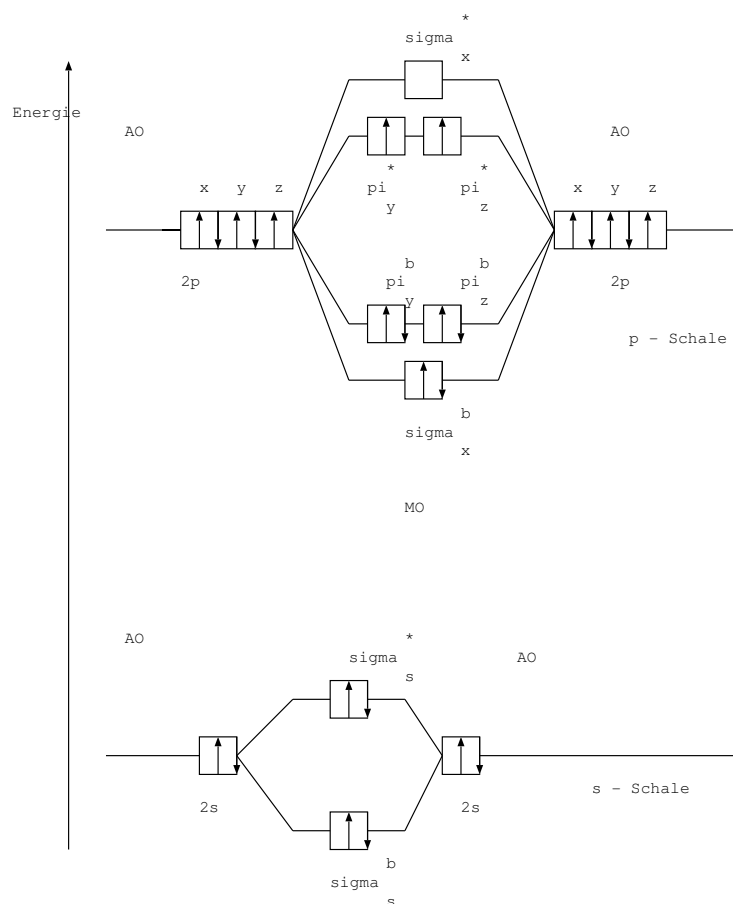
Ein antibindendes  $\pi_z^*$  -MO ergibt sich durch folgende Kombination von zwei  $p_z$  - Orbitalen:



**Fig. 7. 24** Bildung eines antibindenden  $\pi_z^*$  - MO's bei der Kombination von zwei  $p_z$  - AO's.

Analog erfolgt die Bildung der bindenden  $\pi_y^b$  - MO's und der antibindenden  $\pi_y^*$  - MO's in der zur gewählten Zeichenebene senkrechten Ebene.

Das nachfolgende Energie- oder Korrelationsdiagramm zeigt die Lage der Molekülorbitale für das  $O_2$  - Molekül. Die Atomorbitale der 2. Schale sind an den Seiten angegeben.  $O_2$  ist ein paramagnetisches Molekül.



**Fig. 7. 25** Korrelationsdiagramm der Molekülorbitale für das Sauerstoff - Molekül  $O_2$ .

Bei gleichem Kernabstand und gleichen Orbitalenergien ist die Überlappung von  $2\sigma$  - Orbitalen stärker als die von  $2\pi$  - Orbitalen, deshalb liegt  $\sigma_x^b$  tiefer als  $\pi_y^b$  und  $\pi_z^b$ . Die Elektronenkonfiguration der 12 Bindungselektronen des Sauerstoffmoleküls  $O_2$  lautet dann  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x^b)^2(\pi_y^b)^2(\pi_z^b)^2\pi_y^*\pi_z^*$ .

Bei geringeren Energiedifferenzen zwischen den  $s$  - und  $p$  - Unterschalen kommt es zur Wechselwirkung zwischen den  $\sigma_x^b$  und den  $\sigma_s^*$  - Orbitalen. Die MO's haben keinen reinen  $s$  - oder  $p$  - Charakter mehr, sondern bilden  $sp$  - Hybridorbitale. Das führt zu einer Stabilisierung der  $\sigma_s$  - MO's und zu einer Destabilisierung der  $\sigma_x$  - MO's.

### 7.7.8 Bindungsparameter kovalenter Bindungen

In der folgenden Tabelle sind Parameter für Reichweite und Stärke verschiedener Bindungen angegeben. Zwischen der Stabilität eines Moleküls und der Stärke seiner kovalenten Bindungen besteht ein direkter Zusammenhang. Bindungsenergien stehen in einem Zusammenhang mit den Reaktionswärmern bei den Bildungsreaktionen der Moleküle. Ihre Diskussion soll daher im Zusammenhang mit den Fragestellungen der Thermochemie geführt werden. Dazu muß man etwas über makroskopische Erscheinungsformen der Materie, über Aggregatzustände sowie über die chemische Energetik erfahren.

Die Tabelle gibt die Bindungslängen (in  $10^{-10}m$ ) und die Bindungsenergien (in  $kJ * mol^{-1}$ ) an.

**Tab. 7. 7** Kovalente Bindungen - Bindungsparameter

Bindung	B.- Länge	B. - Energie	Bindung	B.- Länge	B. - Energie
H-H	0.74	436	C-H	1.09	416
F-F	1.42	158	N-H	1.01	391
Cl-Cl	1.99	244	O-H	0.96	463
Br-Br	2.28	193	F-H	0.92	565
I-I	2.67	151	Cl-H	1.27	429
$N \equiv N$	1.10	945	Br-H	1.41	365
C-C	1.54	345	I-H	1.61	297
$C = C$	1.34	615	C-O	1.43	358
$C \equiv C$	1.20	811	$C = O$	1.20	708
$O = O$	1.21	498	C-N	1.47	305

## 7.8 Polare Bindungen und Elektronegativität

Atom - und Ionenbindungen sind Grenztypen der chemischen Bindung. Hat man bei  $F_2$  oder  $H_2$  unpolare kovalente Bindung, so findet man bei  $HF$  eine stärkere Bindung der negativen Ladung an das F - Atom. Die auftretenden Partialladungen sind im Unterschied zu den Formalladungen am Ort des Atoms tatsächlich vorhanden und geben der Bindung einen partiell ionischen Charakter. Ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer kovalenten Bindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen, ist seine Elektronegativität (Pauling). Die Polarität der HF - Bindung kann durch die unterschiedliche Elektronegativität von H und von F gedeutet werden. F ist elektronegativer als H, die partiell negative Ladung  $\delta^-$  einer polaren Bindung befindet sich am Fluoratom.

Man kann das als Mesomerie einer kovalenten und einer ionischen Grenzstruktur deuten.



Die Dissoziationsenergie eines Moleküls  $AB$  mit polarer Bindung ist größer als der Mittelwert der Dissoziationsenergien der Moleküle  $A_2$  und  $B_2$  mit unpolaren Bindungen.

$$E_D(AB) = \frac{1}{2}E_D(A_2) + \frac{1}{2}E_D(B_2) + \Delta \quad (45)$$

$\Delta$  hängt von der Bindungspolarität ab. Je polarer die Bindung, desto größer ist  $\Delta$ . Nach Pauling ist  $\Delta$  dem Quadrat der Differenz der Elektronegativitäten  $x_A$  und  $x_B$  der Atome A und B proportional.

$$\Delta = a(x_A - x_B)^2 \quad (46)$$

Eine Tabelle der Elektronegativitäten für die Hauptgruppenelemente ist in relativen Einheiten gegeben. Das elektronegativste Nichtmetall, Fluor, erhält den Wert  $x_F = 4.0$ .

**Tab. 7. 8** Elektronegativitäten für die Hauptgruppenelemente

H 2.2							He -
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne -
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.8	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar -
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr -
Rb 0.8	Sr 0.9	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe -
Cs 0.8	Ba 0.9	Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn -

Die VB- und die MO - Theorie führen zu analogen Resultaten für Struktur und Bindung in Molekülen. Eine andere Möglichkeit der Erklärung der beschriebenen Molekülstrukturen wird mit dem Modell der Valenzelektronenpaarabstoßung (VSEPR - Valence Shell Electron Pair Repulsion Modell) gegeben. Seine Grundaussagen sind:

1. In Molekülen des Typs  $AB_n$  ordnen sich die Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms so an, daß der Abstand zwischen ihnen möglichst groß wird. Geometrisch bedeutet das die Verteilung von 2,3,4,... Zentren auf einer Kugeloberfläche möglichst weit voneinander, was zu linearen, dreieckigen, tetraedrischen, trigonal-bipyramidalen usw. Strukturen dieser Moleküle führt.

2. Freie Elektronenpaare E in einem Molekül des Typs  $AB_1E_m$  beanspruchen mehr Raum als bindende Elektronenpaare und verzerren die entsprechenden Geometrien etwas - Verringerung der Bindungswinkel.

3. Elektronegative Substituenten ziehen bindende Elektronenpaare näher an sich und vermindern deren Raumbedarf.

4. Mehrfachbindungen beanspruchen mehr Raum als Einfachbindungen. Sie verringern die Bindungswinkel benachbarter Einfachbindungen.

## 7.9 Metallische Bindung

Der metallische Charakter von Elementen wächst in den Hauptgruppen des PSE von oben nach unten und innerhalb einer Periode von rechts nach links. Alle Nebengruppenelemente sowie die Lanthanoiden und die Actinoiden sind Metalle. Metalle haben kristalline Struktur, die durch die positiven Ionenrümpfe geliefert wird, während sich Valenzelektronen frei und nicht lokalisiert im Gitter bewegen können. Hieraus resultieren ungerichtete Bindungskräfte zwischen gleich großen Bausteinen, was zu einfachen Strukturen mit großen Koordinationszahlen führt. Alkalimetalle und die Metalle der 5. und 6. Nebengruppe kristallisieren kubisch raumzentriert ( 8 nächste und 6 übernächste Nachbarn). Die wichtigsten Gebrauchsmetalle wie Fe, Al, Pb, Ni, Cu und die Edelmetalle kristallisieren in kubisch - flächenzentrierter Struktur (6 nächste und 8 übernächste Nachbarn).

Im Gegensatz zu anderen Bindungsarten sind in Metallen die Valenzelektronen frei, ihre Energieniveaus spalten stark auf und bilden Bänder mit einer Breite von einigen eV.

Mit dem Energiebändermodell kann man erklären, welche Festkörper Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind. Bei Metallen überlappt das von den Orbitalen der Valenzelektronen gebildete Valenzband immer mit dem nächsthöheren Band. Valenzelektronen stellen zu ihrer Bewegung viele freie Elektronenplätze zur Verfügung. Metalle sind gute Elektronenleiter.

Beim Isolator ist das Valenzband voll, das darüber liegende Leitungsband ist durch eine große Energielücke (verbotene Zone) vom Valenzband getrennt (keine Leitungsmöglichkeit für freie Elektronen).

Bei Halbleitern ist die Zone zwischen leerem Leitungsband und vollem Valenzband schmal. Durch Energiezufuhr können Elektronen ins Leitungsband gelangen, wobei sie Defekte (Löcher oder Defektelektronen) im Valenzband hinterlassen. Elektronen und Löcher sind zur Wanderung und Stromleitung fähig. Durch Doping kann man die Bänderstruktur bei Halbleitern beeinflussen.

### **7.10 Van der Waals - Bindung , zwischenmolekulare Kräfte**

Van der Waals - Kräfte sind schwache, ungerichtete Kräfte zwischen Edelgasatomen und zwischen Molekülen, die für die Änderung der Aggregatzustände verantwortlich sind. Man unterscheidet Polkräfte zwischen Molekülen mit permanenten Dipolen, Induktionskräfte, bei denen Ladungsverteilungen gegebener Moleküle eine Verschiebung der Ladungen in Nachbarmolekülen und damit Dipole induzieren, sowie Dispersionswechselwirkungen, die man als den Einfluß der fluktuierenden Elektronendichten um ein Atom auf die Fluktuation der Nachbaratome oder -moleküle deuten kann. Alle diese Kräfte sind anziehend und kurzreichend (proportional zu  $1/r^6$ ).

Zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit starker Polarisation des Partners zählen die Wasserstoffbrücken - Bindungen zwischen O - Atomen auf einem und H - Atomen auf einem Nachbarmolekül. Sie sind stark gerichtet und führen zu aufgelockerten Flüssigkeitsstrukturen, die z.B. beim Wasser an die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen des Eises erinnern.