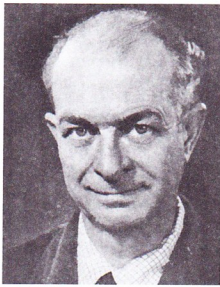
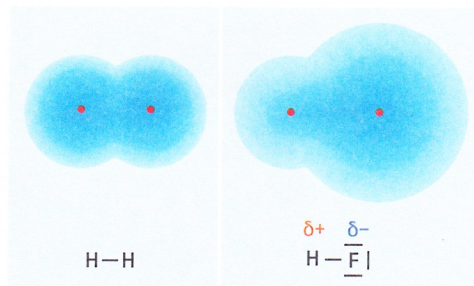


5.3 Die polare Elektronenpaarbindung



B1 LINUS PAULING
(1901–1994)



B3 Wasserstoff- und Fluorwasserstoff-Molekül

In Molekülen, die wie das Wasserstoff-Molekül aus zwei gleichen Atomen bestehen, erfolgt die Bindung zwischen den Atomen durch eine gemeinsame Elektronenwolke. Die beiden Elektronen, die sie bilden, befinden sich im Anziehungsbereich beider Kerne. Die Bindung führt zu einer Verdichtung der negativen Ladung zwischen den Kernen [B3, links]. Die bindende Elektronenwolke ist symmetrisch um beide Kerne angeordnet. Sind zwei unterschiedliche Atome verbunden, wie z. B. im Fluorwasserstoff-Molekül, hat das Auswirkungen auf die Ladungsverteilung.

Die Bindung im Fluorwasserstoff-Molekül.

Das Fluorwasserstoff-Molekül ist ein **Dipol**, die Ladungsverteilung zwischen den verbundenen Atomkernen ist unsymmetrisch. Die Bindungselektronen im Fluorwasserstoff-Molekül werden von den beiden Kernen verschieden stark angezogen; die Elektronenwolke ist zum Fluor-Atom verschoben [B3, rechts].

Dipol Molekül, das ein positiv geladenes Ende und ein negativ geladenes Ende hat

Partialladung Teilladung

δ, Delta (griech. Kleinbuchstabe)

Dadurch besitzt das Fluor-Atom einen Überschuss an negativer Ladung. Hier befindet sich die negativ geladene Seite des Dipols, während die Wasserstoffseite positiv geladen ist. Die Ladungen beider Seiten heben sich insgesamt auf, das Molekül ist nach außen ungeladen. Am Fluor-Atom des Moleküls befindet sich die **negative Teilladung** (Zeichen: δ^-), am Wasserstoff-Atom die entsprechende **positive Teilladung** (Zeichen: δ^+) [B3]. Immer wenn zwei unterschiedliche Atome durch eine Elektronenpaarbindung miteinander verbunden sind, können Teilladungen vorliegen. Diese Art der Bindung bezeichnet man als **polare Elektronenpaarbindung** (polare Atombindung).

Elektronegativität. Die Art und die Größe der Teilladung eines gebundenen Atoms wird durch seine Anziehungskraft auf die Bindungselektronen bestimmt. Diese Anziehung hängt von der Ladung des Atomkerns und der Anzahl der Elektronenschalen ab. Bei gleicher Anzahl von Schalen werden die Außenelektronen und damit auch die Bindungselektronen umso stärker angezogen, je größer die Ladung des Kerns ist. Mit zunehmender Anzahl der Schalen wird die Anziehung zwischen Kern und Außenelektronen schwächer. Um die Fähigkeit eines Atoms, Bindungselektronen anzuziehen, mit anderen Atomen vergleichen zu können, führte LINUS PAULING 1932 das Konzept der **Elektronegativität (EN)** ein. Die Elektronegativität eines Atoms wird durch eine Zahl angegeben. Da von allen Atomen das Fluor-Atom die Elektronen einer Elektronenpaarbindung am stärksten anzieht, ordnete PAULING ihm den größten Elektronegativitätswert, die Zahl 4, zu. Die Elektronegativität nimmt bei den Elementen einer Periode von links nach rechts zu, in einer Hauptgruppe dagegen von oben nach unten ab [B2]. Da auch Metall-Atome in seltenen Fällen Elektronenpaarbindungen ausbilden können, wurden auch ihnen Elektronegativitätswerte zugeordnet.

Sind zwei Atome miteinander verbunden, so besitzt das elektronegrativere Atom die negative Teilladung.

| Hauptgruppen | | | | | | |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| I | II | III | IV | V | VI | VII |
| H 2,1 | | | | | | |
| Li 1,0 | Be 1,5 | B 2,0 | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 |
| Na 0,9 | Mg 1,2 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 |
| K 0,8 | Ca 1,0 | Ga 1,6 | Ge 1,8 | As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 |
| Rb 0,8 | Sr 1,0 | In 1,7 | Sn 1,8 | Sb 1,9 | Te 2,1 | I 2,5 |

B2 Elektronegativitätswerte von einigen Hauptgruppenelementen nach PAULING

Die Elektronegativität (EN) ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Bindungselektronen anzuziehen. Unterscheidet sich die EN zweier Bindungspartner einer Elektronenpaarbindung, heißt die Bindung polar. Andernfalls nennt man sie unpolar.

Moleküle mit Teilladungen. Im Kohlenstoffdioxid-Molekül liegen zwei polare Bindungen vor. Die elektronegativeren Sauerstoff-Atome tragen je eine negative Teilladung. Das Kohlenstoff-Atom trägt die positive Teilladung, deren Betrag so groß ist wie die beiden negativen Teilladungen zusammen. Die Bindungen im Kohlenstoffdioxid-Molekül sind polar. Dennoch ist es kein Dipol, da der Schwerpunkt der negativen Teilladungen mit dem Schwerpunkt der positiven Teilladung zusammenfällt [B5, links]. Dies ist bei allen Molekülen der Fall, bei denen die Teilladungen symmetrisch angeordnet sind. Auch das tetraedisch gebaute CCl_4 -Molekül ist deshalb kein Dipol.

Alle Halogenwasserstoff-Moleküle sind wie das Fluorwasserstoff-Molekül Dipole. Da die Elektronegativität vom Fluor-Atom zum Iod-Atom abnimmt, ist das Fluorwasserstoff-Molekül von allen Halogenwasserstoff-Molekülen der stärkste Dipol. Dies kann man mithilfe der Elektronegativitätsdifferenzen (ΔEN) zeigen:

$$\Delta EN(\text{HF}) = 4,0 - 2,1 = 1,9$$

$$\Delta EN(\text{HI}) = 2,5 - 2,1 = 0,4$$

Bei der Berechnung von ΔEN ist festgelegt, dass immer der kleinere EN-Wert vom größeren abgezogen wird. So erhält man stets positive Werte. Dies ist sinnvoll, weil es für die Stärke der Polarität einer Bindung nur auf den Unterschied der EN ankommt.

| Verbindung | ΔEN | Bindungstyp |
|-----------------|-------------|---|
| NaCl | 2,1 | Ionenbindung |
| MgCl_2 | 1,8 | Ionenbindung |
| AlCl_3 | 1,5 | Feststoff; Bindung mit Ionencharakter; Schmelze/Dampf: Al_2Cl_6 -Moleküle |
| SiCl_4 | 1,2 | Polare Atombindung |
| PCl_3 | 0,9 | Polare Atombindung |
| SCl_2 | 0,5 | Unpolare Atombindung |
| Cl_2 | 0 | Unpolare Atombindung |

zunehmende Polarität der Bindung →

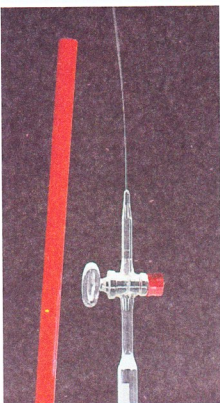
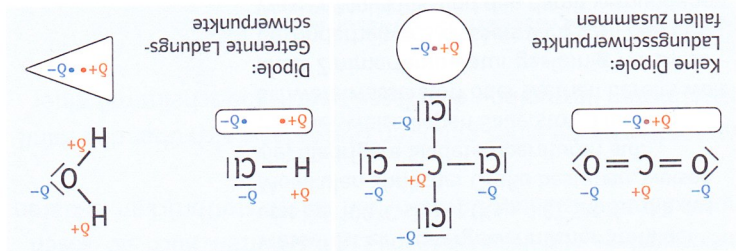
B4 Elektronegativitätsdifferenzen und Bindungstypen am Beispiel der Chloride der 3. Periode

- A1** Erkläre die erkennbaren Tendenzen bei den Elektronegativitätswerten der Elemente in B2 mithilfe des Aufbaus der Atome.
- A2** Ordne mithilfe der ΔEN -Werte die folgenden Bindungen nach steigender Polarität: $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{F}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$.
- A3** Stelle für die folgenden Verbindungen die Strukturformeln auf: CH_4 , H_2S , CO , ClF , NH_3 . Ordne dann den Atomen Teilladungen zu.

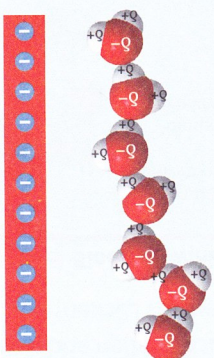
Im Wasser-Molekül sind die Atome gewinkelt angeordnet [B5, rechts]. Der Schwerpunkt der positiven Teilladung liegt darum zwischen den beiden Wassersstoff-Atomen. Der Schwerpunkt der negativen Teilladung liegt beim Sauerstoff-Atom. Deshalb fallen die Schwerpunkte der Teilladungen nicht zusammen. Das Wasser-Molekül ist daher ein Dipol. Dies lässt sich im Experiment zeigen: Ein Wasserstrahl wird von einem negativ geladenen Kunststoffstab angezogen [B6]. Dabei richten sich die Wasser-Moleküle so aus, dass die positiven Teilladungen zum Kunststoffstab zeigen.

Je größer die Elektronegativitätsdifferenz ist, desto größer ist die Polarität der Bindung.

B5 Ladungsverteilung bei symmetrischen und unsymmetrischen Molekülen



A. Delta Der griech. Großbuchstabe steht für die Differenz



B6 Ablenkung eines Wasserstrahls durch einen geladenen Kunststoffstab. Unten: Modellvorstellung

5.4 Wasser – Molekülbau und Siedetemperatur

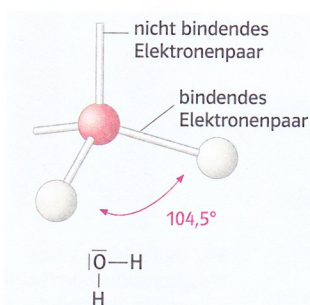
Wasser ist ein außergewöhnlicher Stoff, der erst bei 100 °C siedet (Kap. 1.8). Stoffe, die aus Molekülen ähnlicher Größe bestehen, weisen viel niedrigere Siedetemperaturen auf. Beispielsweise liegen Sauerstoff, Fluor, Schwefelwasserstoff oder Methan bereits weit unter Zimmertemperatur gasförmig vor. Diese Besonderheit des Wassers wird vom Bau des Wasser-Moleküls und den damit verbundenen Anziehungskräften zwischen den Wasser-Molekülen bestimmt.

Das Wasser-Molekül als Dipol. Wegen der stark polaren O—H-Bindungen (Elektro-negativitätsdifferenz $\Delta EN(\text{O}—\text{H}) = 1,4$) und der gewinkelten Molekülstruktur, sind Wasser-Moleküle Dipole (Kap. 5.3). Das Sauerstoff-Atom trägt eine negative Teilladung, die Wasserstoff-Atome jeweils eine positive Teilladung.

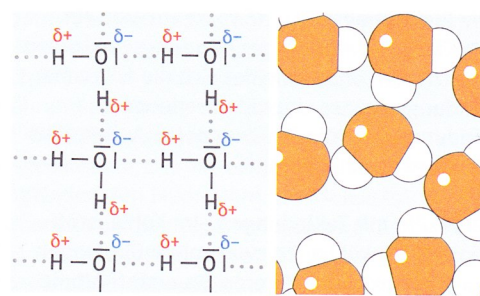
Zwischenmolekulare Anziehungskräfte (inter-molekulare Kräfte)
Anziehungskräfte zwischen Molekülen

Wasserstoffbrücken. Die für derart kleine Moleküle hohe Siedetemperatur des Wassers deutet auf einen besonders starken Zusammenhalt zwischen den Wasser-Molekülen hin. Diese **zwischenmolekularen Anziehungskräfte** sind auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zurückzuführen, die man **Wasserstoffbrücken** nennt. Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen Wasserstoff-Atomen eines Wasser-Moleküls und Sauerstoff-Atomen eines anderen Wasser-Moleküls. Ein Wasserstoff-Atom kann sich dem Sauerstoff-Atom sehr stark nähern und eine Wechselwirkung mit einem nicht bindenden Elektronenpaar eingehen. Da das Sauerstoff-Atom im Wasser-

Exkurs Bindungswinkel im H₂O-Molekül



Wasser-Moleküle sind gewinkelt aufgebaut. Genaue Messungen ergeben, dass der H—O—H-Bindungswinkel mit 104,5° geringer als der Tetraederwinkel ist. Man erklärt dies mithilfe des EPA-Modells dadurch, dass nicht bindende Elektronenpaare mehr Platz als bindende Elektronenpaare benötigen. Die Elektronenwolke eines nicht bindenden Elektronenpaares wird nur von einem Atomkern angezogen und ist entsprechend stärker kugelförmig.



B1 Wasserstoffbrücken zwischen Wasser-Molekülen

Molekül zwei nicht bindende Elektronenpaare besitzt und mit zwei Wasserstoff-Atomen verbunden ist, kann ein Wasser-Molekül mit jeweils vier Nachbar-Molekülen über Wasserstoffbrücken verbunden sein [B1]. Wasserstoffbrücken werden ständig wieder gelöst und mit anderen Wasser-Molekülen neu gebildet.

Wasserstoffbrücken gehören zu den zwischenmolekularen Anziehungskräften.

Auch zwischen anderen Molekülen können sich Wasserstoffbrücken ausbilden. Beispiele sind die Moleküle des Fluorwasserstoffs (HF) und des Ammoniaks (NH₃). Bei diesen Molekülen sind ebenfalls stark elektronegative Atome, die nicht bindende Elektronenpaare aufweisen, mit Wasserstoff-Atomen verbunden.

A1 Zeichne entsprechend B1, links eine Skizze, um die Wasserstoffbrücken zwischen Fluorwasserstoff-Molekülen zu veranschaulichen. Ergänze auch die jeweiligen Teilladungen.

A2 Erkläre, warum die Siedetemperaturen folgender Stoffe geringer als die von Wasser sind:

- a) ϑ_{sd} (Fluorwasserstoff) = 9,5 °C (bei Normdruck),
- b) ϑ_{sd} (Schwefelwasserstoff) = -60,2 °C (bei Normdruck).

A3 Trage in einem Diagramm die Siedetemperaturen folgender Stoffe gegen die Anzahl der Elektronen pro Molekül auf:
H₂O, N₂, O₂, C₂H₆, C₃H₈ (y-Achse: 1 cm = 10 °C, x-Achse: 1 cm = 1 Elektron). Beschreibe das Diagramm.