

# Grundlagen der Chemie

## Polare Bindungen

**Prof. Annie Powell**

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



# Elektronegativität

- Unter der Elektronegativität  $\chi$  versteht man **die Fähigkeit eines Atoms, die Elektronen einer Atombindung anzuziehen.**
- Je größer der Zahlenwert für die Elektronegativität ist, um so stärker zieht das jeweilige Atom Bindungselektronen an.

Beispiel H<sub>2</sub>O:

$\chi(\text{H}) = 2,20$ ;  $\chi(\text{O}) = 3,44$ . Die bindenden Elektronenpaare sind zu Sauerstoff hin verschoben. Das Molekül ist wegen seines gewinkelten Aufbaus ein Dipol mit negativer Ladung bei O und positiver Ladung bei H.

- $\chi$  zeigt im Periodensystem einen systematischen Gang.
- Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten ab, in einer Periode nimmt sie von links nach rechts zu.

# Elektronegativität und Polare Bindungen

- Die Polarität einer Bindung lässt sich aus der Differenz  $\Delta\chi$  der beteiligten Atome abschätzen. Ist  $\Delta\chi$  hinreichend groß, dann kann das bindende Elektronenpaar ganz dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden. Dann ergibt sich eine Ionenbindung.
- Ionenbindung liegt in der Regel in Verbindungen der **elektropositiven** ( $\chi \approx 1$ ) Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe vor, die durch Paarung von Valenzelektronen keine Edelgaskonfiguration erreichen würden.

Beispiel NaCl:

$\chi(\text{Na}) = 0,93$ ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,16$ ;  $\Delta\chi = 2,23$ . Es ist nicht Na-Cl zu formulieren, sondern das bindende Elektronenpaar ist dem Cl-Atom zugeordnet, es sind Ionen entstanden:  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .

# Oxidationszahlen

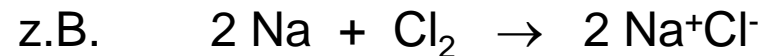
- Im Fall der Ionenverbindung NaCl ist die Ladung der Ionen gleich der Oxidationszahl der Atome. Oxidationszahlen können auch bei Verbindungen mit Atombindungen (kovalente Verbindungen) verwendet werden.
- Oxidationszahlen sind Ladungen oder fiktive Ladungen, die den Atomen einer Verbindung nachbestimmten Regeln zugewiesen werden.
- Um Verwechslungen in Fällen zu vermeiden, in denen die Oxidationszahl nicht einer tatsächlichen Ionenladung entspricht, verwendet man römische Zahlen für die Oxidationszahlen.

# Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen

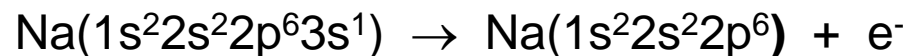
1. Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ladung.
2. Bindungselektronen zwischen gleichartigen Atomen werden zu gleichen Teilen zwischen diesen verteilt. Elemente erhalten die Oxidationszahl 0.
3. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions. Bei neutralen Verbindungen ist sie 0.
4. Fluor besitzt als elektronegativstes Element in allen Verbindungen die Oxidationszahl  $-I$ .
5. Sauerstoff hat in den meisten Verbindungen die Oxidationszahl  $-II$ . Ausnahmen sind Peroxide ( $-I$ ); Hyperoxide ( $-1/2$ ) und in  $OF_2$  ( $+II$  nach Regel 4).
6. Wasserstoff besitzt in den meisten Fällen die Oxidationszahl  $+I$ . In Metallhydriden wie  $NaH$  hat Wasserstoff die Oxidationszahl  $-I$ .
7. In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt.

# Ionengitter, Ionenradien, Gitterenergien

- Wenn sich im Periodensystem weit links stehende, elektropositive Elemente wie Natrium mit weit rechts stehenden, elektronegativen Elementen wie Halogenen verbinden, entstehen ionisch aufgebaute Verbindungen ( $\Delta\chi > 2$ ).



- Sowohl für die Kationen wie auch für die Anionen führt die Reaktion zu einer Edelgaskonfiguration laut



# Ionengitter, Ionenradien, Gitterenergien

- Zwischen den entstehenden Ionen sind **elektrostatische Kräfte** wirksam.
- Das Coulomb'sche Gesetz gilt:

$$K \approx \frac{q_1 * q_2}{r^2}$$

- K ist die Coulomb'sche Kraft, mit der sich **gleichsinnig** geladene Teilchen **abstoßen** und mit der sich **entgegengesetzt** geladene Teilchen **anziehen**.
- r ist der Abstand zwischen den Teilchen.

# Ionengitter

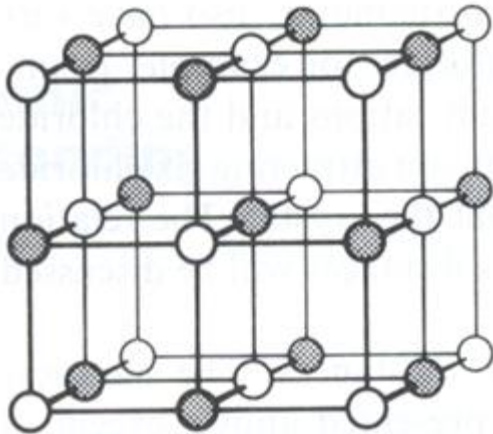
- *Die anziehende/abstoßende Kraft ist proportional dem Produkt der Ladungen der Teilchen und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes zwischen den Teilchen.*
- Die elektrostatischen Kräfte sind ungerichtet und das von den Ionen ausgehende elektrische Feld ist in allen Raumrichtungen gleich.
- Ein Kation wie  $\text{Na}^+$  wird mehr als nur ein  $\text{Cl}^-$  binden und auch umgekehrt wird ein Anion wie  $\text{Cl}^-$  mehr als nur ein  $\text{Na}^+$  binden.
- Es entsteht ein **Ionengitter**.



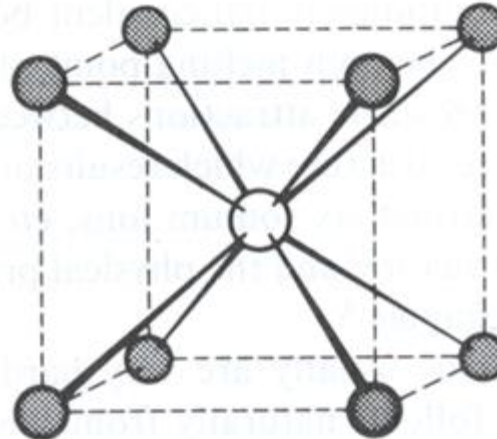
# Ionengitter

- Im Fall von NaCl sind die Na<sup>+</sup>-Ionen von jeweils sechs Cl<sup>-</sup>-Ionen in Form eines Oktaeders umgeben, ebenso sind die Cl<sup>-</sup>-Ionen von sechs Na<sup>+</sup>-Ionen koordiniert.
- Die jeweils sechs Abstände zum nächsten Nachbarn sind in der NaCl-Struktur gleich. Es bestehen gleich große Bindungskräfte zu jedem Nachbarn.
- Die Zahl der nächsten Nachbarn um eine Atomsorte heißt die Koordinationszahl KZ. Sie ist eine charakteristische Größe für eine Kristallstruktur.
- Für eine (binäre) Verbindung der Zusammensetzung AB<sub>n</sub> (n = 1,2,3) wird KZ für beide Atomsorten angegeben.
- Für NaCl ergibt sich      KZ                      6 : 6.

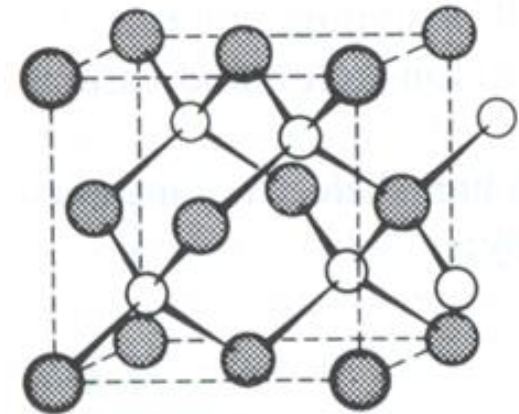
# Ionengitter



**NaCl**  
**6:6**

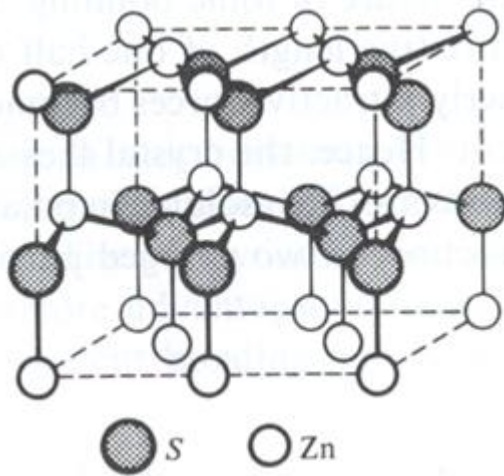


**CsCl**  
**8:8**

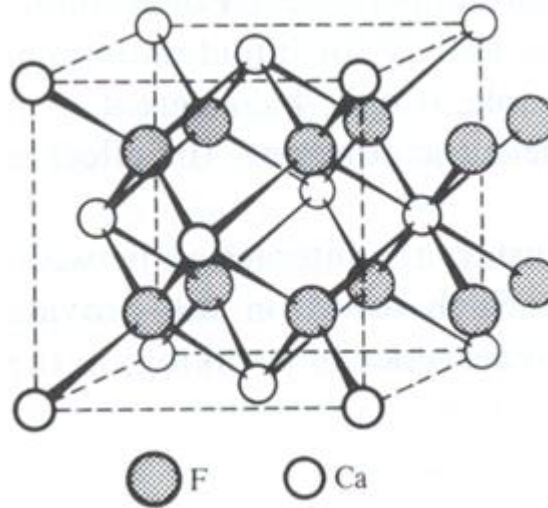


**ZnS (Zinkblende)**  
**4:4**

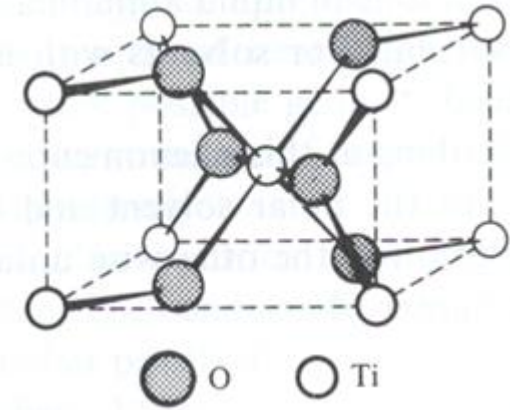
# Ionengitter



**ZnS (Wurtzit)**  
4:4



**CaF<sub>2</sub> (Fluorit)**  
8:4



**TiO<sub>2</sub> (Rutil)**  
6:3

# Gitterenergie

- Beim zusammenfügen von unendlich entfernten, im Gaszustand befindlichen positiven und negativen Ionen zu einem Kristall wird die **Gitterenergie** frei.



- Beim Aufbau des Ionenkristalls wird immer Energie freigesetzt. Die Verdampfung des Kristalls zu einem aus Ionen bestehenden Gas erfordert die Zufuhr des gleichen Energiebetrags:  $\Delta H = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$

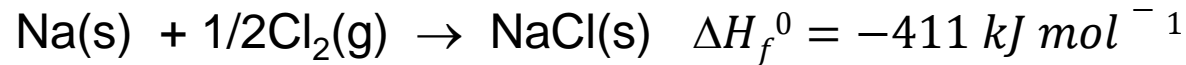
# Born-Haber-Kreisprozess

- Zur Bestimmung der Gitterenergie bedient man sich des ***Born-Haber-Kreisprozesses***, der von Max Born und Fritz Haber unabhängig voneinander in 1916 entwickelt wurde.
- Der Born-Haber-Zyklus basiert auf dem **Satz von Hess**:

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion einen festen Betrag hat, unabhängig davon, in wie vielen Schritten die Reaktion abläuft.

# Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

Die experimentell bestimmbare Bildungsenthalpie, um ein Mol NaCl(s) aus einem Mol Na(s) und einem halben Mol Cl<sub>2</sub>(g) in einem Schritt herzustellen, ist:

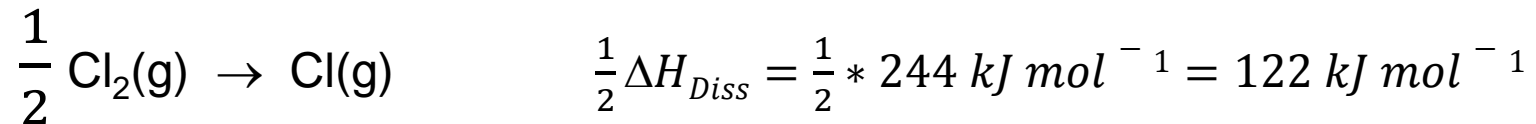


## Die Teilschritte

1. Bildung von einzelnen Na-Atomen aus festem Natrium. Dabei wird Energie aufgenommen - die Sublimationsenthalpie:



2. Bildung von einzelnen Cl-Atomen aus Cl<sub>2</sub>: die Dissoziationsenergie, die dem Betrag nach gleich der Bindungsenergie für die Cl-Cl-Bindung ist:

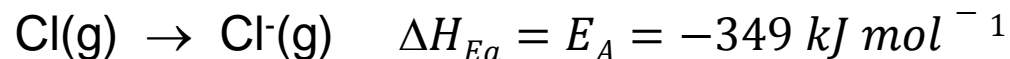


# Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

3. Die Natrium-Atome werden zu gasförmigen Na<sup>+</sup>-Ionen ionisiert. Dabei wird die erste Ionisierungsenergie aufgenommen:



4. Bildung der Chlor-Ionen durch Reduktion. Dabei wird Energie freigesetzt, die Elektronenaffinität:



5. Die Ionen werden aus dem Gaszustand zu einem Ionengitter zusammengefügt. Dabei wird die Gitterenergie freigesetzt:



# Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

- Die Bildungsenthalpie ergibt sich als Summe der Reaktionsenthalpien der Einzelschritte:

$$\text{Gesamt} = 1 + 2 + 3 + 4 + 5$$

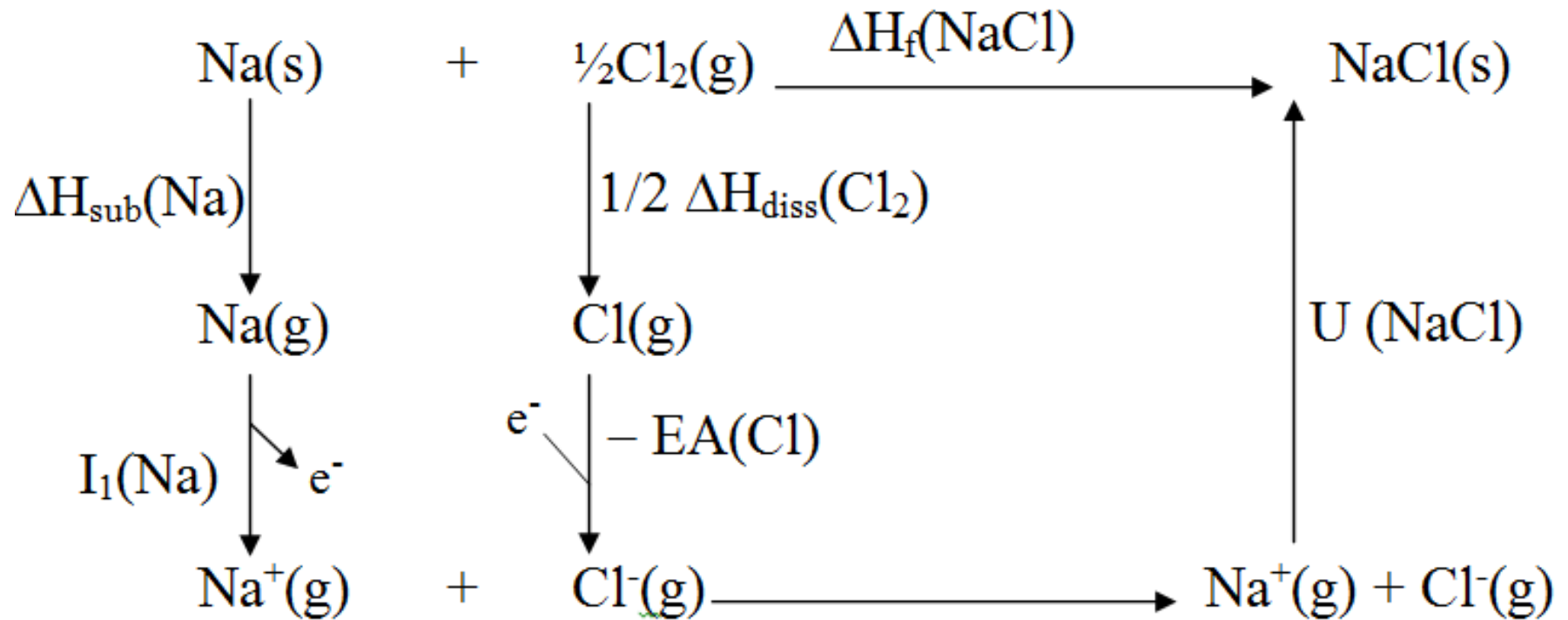
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{Sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{Diss} + I_1 + E_A + \Delta H_{Gitt}$$

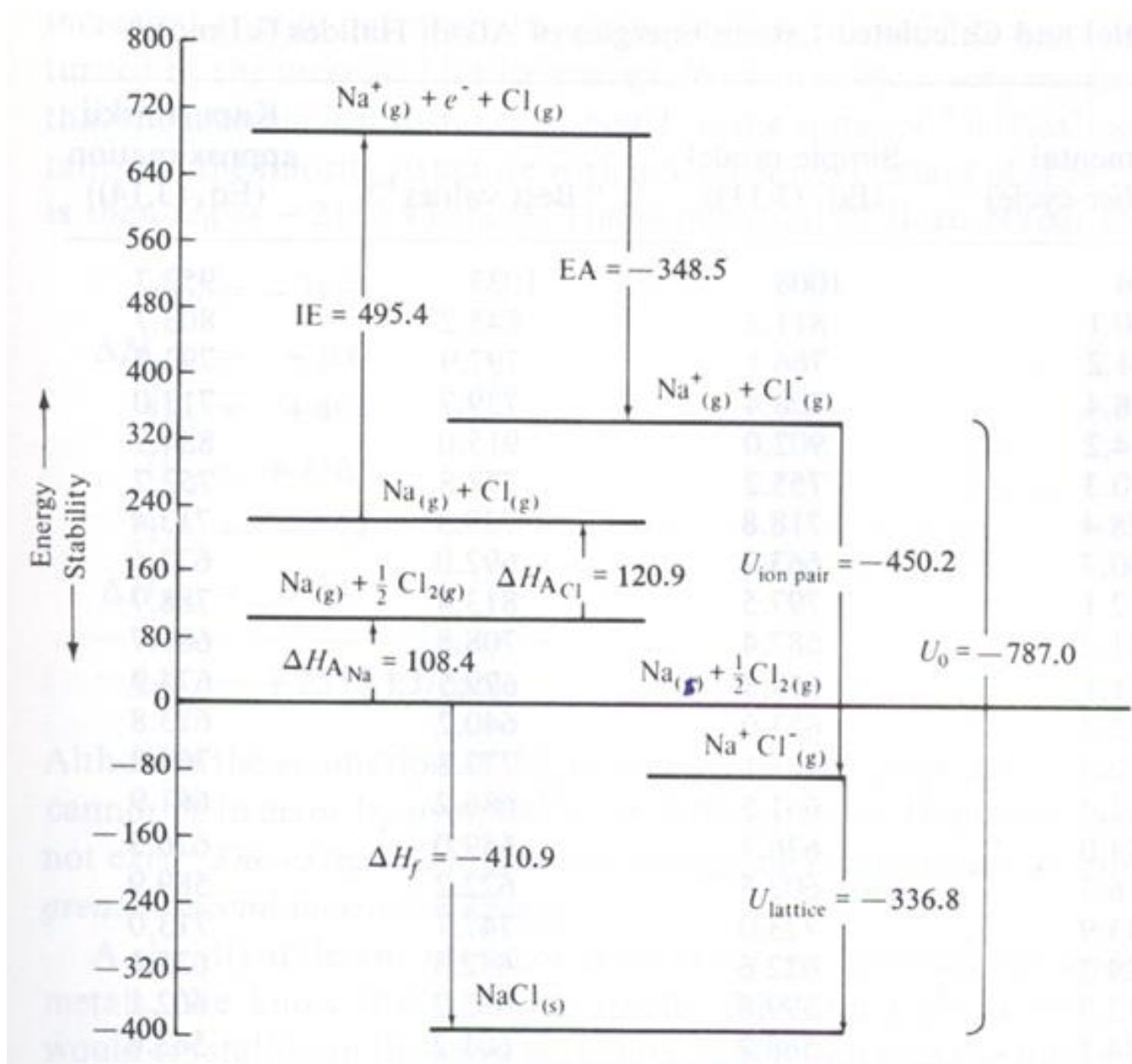
$$-411 = 108 + 122 + 496 - 349 - ???$$

$$\Delta H_{Gitt} = -788 \text{ kJmol}^{-1}$$



# Der Born-Haber-Zyklus für NaCl





# Gitterenergie

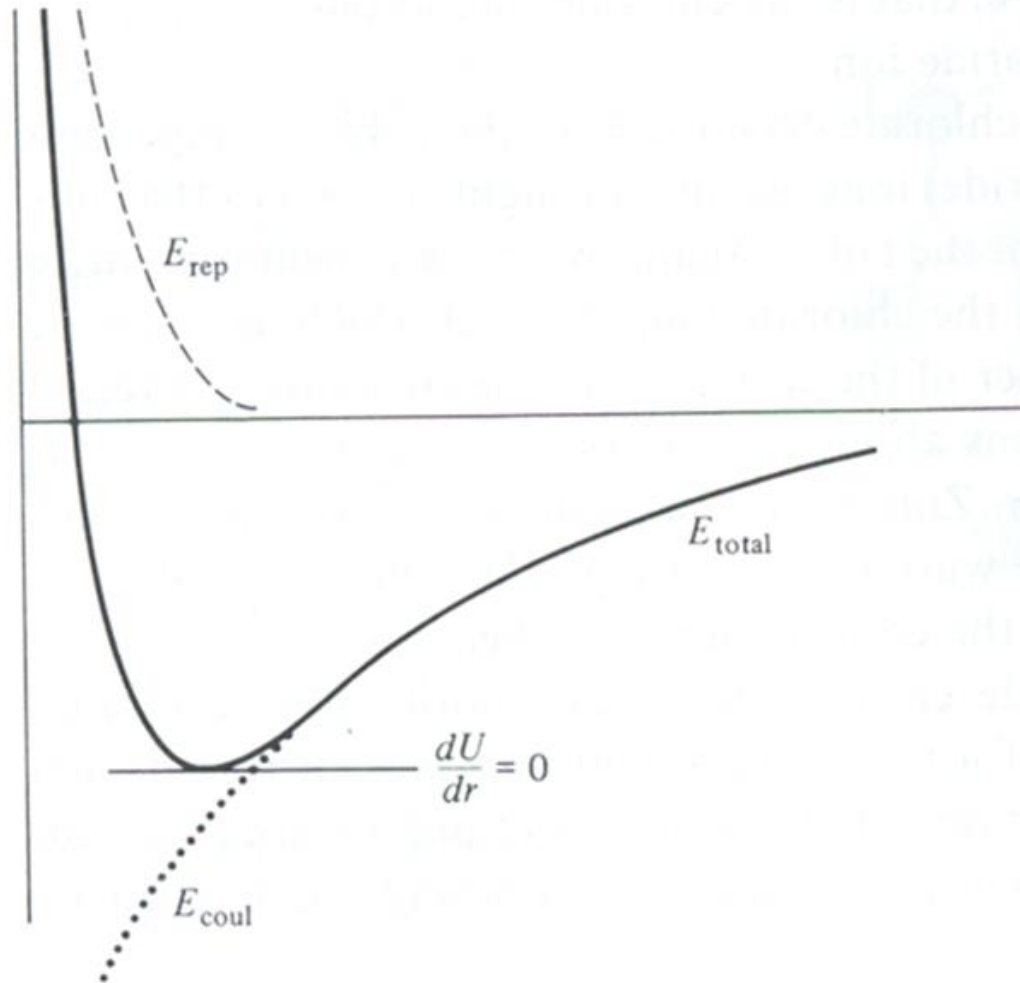
- Der erste Schritt beim Aufbau eines Ionenkristalls ist die Bildung eines Ionenpaares  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .
- Bei der Annäherung von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen
  - sinkt das Coulomb-Potential

$$\frac{q^2}{r} = \frac{e^2}{r}$$

( $q = e$  für Paare einfach geladener Ionen)

- steigt ein abstoßendes Potential schnell an.

# Gitterenergie



# Gitterenergie

- Um in ähnlicher Weise den Coulomb-Anteil  $U_C$  an der Gitterenergie berechnen zu können, ist die **Umgebung der Ionen** zu betrachten.
- Für ein  $\text{Na}^+$ -Ion in NaCl besteht diese Umgebung aus:

6	$\text{Cl}^-$	im Abstand	$d$
12	$\text{Na}^+$	im Abstand	$\sqrt{2}d$
8	$\text{Cl}^-$	im Abstand	$\sqrt{3}d$
6	$\text{Na}^+$	im Abstand	$\sqrt{4}d = 2d$
24	$\text{Cl}^-$	im Abstand	$\sqrt{5}d$
u.s.w.			

# Gitterenergie

- Die Coulomb-Energie des NaCl-Gitters ergibt sich als Summe der Einzelbeiträge

$$\frac{z_+ z_- e^2}{r}$$

- wobei die Häufigkeit der Abstände zu beachten ist. Für  $r$  werden die entsprechenden Abstände als Vielfache von  $d$  eingesetzt.  $z_+$ ,  $z_-$  sind die Ladungen, bei NaCl,  $z_+ = z_- = 1$ . Anziehende Energiebeiträge werden mit negativem Vorzeichen eingesetzt, abstoßende positiv:

$$U = -z_+ z_- e^2 \left\{ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right\}$$

# Gitterenergie

- Der Klammerausdruck, der Grenzwert für unendlich viel Summanden, ist die Madelung-Konstante  $m$ , die nur von Gittergeometrie abhängt.
- Für den NaCl-Strukturtyp ist der Zahlenwert 1,748
- Wird der Coulomb-Anteil der Gitterenergie auf 1 Mol NaCl bezogen, so ergibt sich die gesuchte Größe:

$$U_c = -NAM \frac{z_+ z_- e^2}{d}$$

# Gitterenergie

- Dieser Wert gibt näherungsweise die Gitterenergie wieder:

$$U_{Gitt} \approx U_C$$

- Der bisher vernachlässigte Abstoßungsterm trägt zu  $\approx 10\%$  zur Gitterenergie bei, um den die nur als  $U_C$  abgeschätzten Werte zu hoch ausfallen.
- Werden verschiedene Verbindungen gleicher Struktur betrachtet, so ergibt sich aus der Betrachtung des Coulomb-Anteils eine Vergrößerung der Gitterenergie bei:

1. einer Erhöhung der Ladung der Ionen; vergleiche  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  und  $\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}$ :

$$\text{NaCl} (d = 238 \text{ pm}), z_+ = z_- = 1: U_{Gitt} = -780 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{BaO} (d = 276 \text{ pm}), z_+ = z_- = 2: U_{Gitt} = -3128 \text{ kJ mol}^{-1}$$



# Gitterenergie

2. einer Verkleinerung des Abstandes der Ionen; vergleiche BaO und MgO:

$$\text{BaO (d = 276 pm), } z_+ = z_- = 2: U_{\text{Gitt}} = -3128 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{MgO (d = 212 pm), } z_+ = z_- = 2: U_{\text{Gitt}} = -3936 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Gitterenergien sind ein Maß für die Stärke der Bindung in einem Ionenkristall, sie sind daher mit anderen physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Stoffe wie dem Schmelzpunkt und der Härte verbunden:

	$U_{\text{Gitt}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Ritzhärte (Mohs)
NaCl	-780	800	2,5
BaO	-3128	1925	3,3
MgO	-3936	2642	6