

ANREGUNG

# Die Bindungslehre – einmal anders

## Bindungslehre ohne Oktettregel, Formalladungen und Hybridorbitale

Günter Baars

Die dominierenden Bausteine des gesamten Universums und damit der Schlüssel zum Verständnis der Wissenschaft Chemie sind Protonen und Elektronen.

Aufgrund ihrer Ladung üben Protonen und Elektronen elektrostatische Kräfte (Coulomb-Kräfte) aufeinander aus. Eng verknüpft mit den Coulomb-Kräften sind die Begriffe Energie, potenzielle und kinetische Energie, Arbeit, Prinzip vom Energieminimum und Energieerhaltung. Eine ergänzende Betrachtung der zufälligen Teilchenbewegung und der damit verbundenen Frage nach der Wahrscheinlichkeit chemischer Zustände ermöglicht, zusammen mit den elektrostatischen Kräften, ein tiefes Verständnis für den Ablauf chemischer Reaktionen und die Ursachen der Eigenschaften von Stoffen. Deshalb sollten Kräfte und Energie einerseits sowie die Frage nach den Folgen der Wahrscheinlichkeit der zufälligen Teilchenbewegung andererseits den roten Faden eines Chemielehrgangs bilden. Grundlage hierfür ist die Frage, weshalb und wie sich die Atome der Elemente zu größeren Einheiten zusammenschließen. Bei der im Folgenden skizzierten Bindungslehre wird bewusst auf die Verwendung von Oktettregel, Formalladungen und Hybridorbitalen verzichtet [1].

### Grundlagen einer Bindungslehre

#### Das Coulomb-Gesetz; die Coulomb-Kräfte

Jede Art von Materie enthält gleich viele Protonen und Elektronen in ihren kleinsten Bausteinen. Stört man dieses Gleichgewicht, so wirken Kräfte zwischen den nunmehr geladenen Teilchen. Dies lässt sich sehr schön mit Kunststoff- und Glasstäben zei-

gen, die drehbar aufgehängt sind: Gleich geladene Körper stoßen sich ab, ungleichartig geladene ziehen sich an. Mit einem Elektroskop kann außerdem gezeigt werden, dass sich entgegengesetzte Ladungen aufheben. Quantitative Experimente führen schließlich zur Basis der Wissenschaft Chemie, dem Coulomb-Gesetz: Anziehende und abstoßende Kräfte sind abhängig von der Größe der Ladungen und vom Abstand der Ladungsschwerpunkte (Tab. 1).

#### Kräfte und Energie in einem Atom

Verbinden sich ein Elektron und ein Proton zu einem Wasserstoff-Atom, so nimmt wegen des abnehmenden Abstands zwischen beiden Teilchen die potenzielle Energie ab (stärkere anziehende Kräfte), während die kinetische Energie des Elektrons zunimmt. Insgesamt ist die Abnahme der potenziellen Energie jedoch doppelt so groß wie die Zunahme der kinetischen Energie (Virial-Theorem). Anders ausgedrückt: Die Abnahme der Gesamtenergie ist zahlenmäßig gleich der Zunahme der kinetischen Energie. Dadurch wird insgesamt ein energieärmerer Zustand erreicht. Dieser Zusammenhang gilt auch für die Bildung einer Elektronenpaarbindung zwischen zwei Nichtmetallatomen. In Atomen mit mehr als einem Elektron herrscht ein Gleichgewicht zwischen den abstoßenden Kräften der Elektronen und den anziehenden Kräften zwischen Elektronen und Atomkern.

#### Besetzung der Elektronenwolken der Valenzschale

Elektronen zeigen je nach experimentellem Setting Wellen- oder Teilcheneigenschaften. Aufgrund dieses Welle-Teilchen-Dualismus haben Elektronen in einem Atom keine definierten Bahnen. Man spricht deshalb von Räumen, Elektronenwolken oder vereinfacht von Wolken, in denen sich Elektronen aufhalten können. So eine Wolke kann einfach oder maximal von zwei Elektronen besetzt sein. Die vier zur Verfügung stehenden Elektronenwolken einer Schale werden zuerst alle einfach und dann erst doppelt besetzt (Tab. 2, S. 44).

Modellhaft sind die einfach besetzten Wolken der Valenzelektronen als Punkte und die doppelt besetzten als Striche dargestellt, die man um die Elementsymbole anordnet (Lewis-Schreibweise).

### Merksätzen zu chemischen Bindungen

#### 1. Bei der Reaktion zwischen Nichtmetallatomen überlagern sich einfach besetzte Elektronenwolken zu gemeinsamen, bindenden Elektronenpaaren.

Da zwei, vier oder sechs Valenzelektronen von zwei positiv geladenen Atomrümpfen in einer Elektronenpaarbindung angezogen werden, bilden sich bei der Reaktion zwischen Nichtmetallatomen neue anziehende Kräfte, die stärker sind als in den

	<i>kleiner Abstand</i> → <i>starke Kraft</i>	<i>großer Abstand</i> → <i>schwache Kraft</i>
Teilchen, die sich anziehen	$E_p$ ist klein	$E_p$ ist groß
Teilchen, die sich abstoßen	$E_p$ ist groß	$E_p$ ist klein

Tab. 1 | Anziehende und abstoßende Kräfte elektrisch geladener Teilchen in Abhängigkeit des Abstands ( $E_p$  = potenzielle Energie)

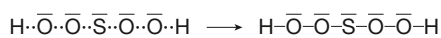
**Tab. 2 |**  
Anzahl einfach und  
doppelt besetzter Elek-  
tronenwolken in der  
Valenzschale der Atome  
der Hauptgruppen

Hauptgruppe	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
Anzahl Valenzelektronen	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl einfach besetzter Wolken	1	2	3	4	3	2	1	0
Anzahl doppelt besetzter Wolken	0	0	0	0	1	2	3	4

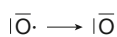
einzelnen Atomen (Prinzip vom Energieminimum). Dabei wird die Bindungsenthalpie frei. Die Abnahme der potenziellen Energie ist dabei doppelt so groß wie die Zunahme der kinetischen Energie (Virial-Theorem). Der neue Zustand ist folglich energieärmer. Da die Nichtmetallatome Elektronen stark anziehen (kleiner Rumpfdurchmesser, große Rumpfladung), ist die Bindung gerichtet.

Bilden zwei verschiedene Nichtmetallatome eine Elektronenpaarbindung, so zieht meistens ein Nichtmetallatom die Elektronen stärker an als das andere (unterschiedliche Rumpfgröße und Rumpfladung). Die dabei entstehende polare Bindung ist wegen der starken anziehenden Kräfte zwischen den Bindungselektronen und dem elektronegativeren Atom sowie zwischen den Partialladungen energieärmer als eine unpolare Bindung. Die Bindungsenthalpien geben also Auskunft über den Energiegehalt eines Moleküls. Für Reaktionen zwischen Molekülen lässt sich folglich die Energiebilanz mithilfe der Veränderung von Bindungsenthalpien verstehen und berechnen.

Innerhalb von Molekülen stoßen sich die bindenden und nicht bindenden Elektronenpaare maximal ab und erreichen dadurch eine minimale potenzielle Energie. Dadurch ergeben sich die verschiedenen möglichen Molekülstrukturen. Es ist unnötig, die Strukturen von Molekülen über die Einführung von Hybridorbitalen als mathematische Konstrukte zu erklären. Ein wirkliches Verständnis der Grundlagen der Quantenchemie



**1 |** Überlagerung einfach besetzter zu bindenden Elektronenwolken im Schwefelsäuremolekül



**2 |** Elektronenverteilung im Sauerstoff-Atom

ist rein zeitlich nicht möglich und die Anwendungsmöglichkeiten sind sehr beschränkt. Außerdem wird dabei die falsche Vorstellung verfestigt, dass sich die Molekülstrukturen aus der „Struktur“ der Valenzschale von Atomen herleiten lassen.

Die zwischen Molekülen herrschenden Coulomb-Kräfte werden durch kurzzeitige Dipole (Van der Waals-Kräfte), permanente Dipole und Wasserstoffbrücken verursacht. Diese zwischenmolekularen Kräfte bestimmen u. a. Schmelz- und Siedetemperaturen der Nichtmetalle und der Nichtmetallverbindungen sowie die Löslichkeit molekularer Stoffe.

## 2. Manche Nichtmetallatome können beide Elektronen für eine Elektronenpaarbindung zur Verfügung stellen.

Überlagert man einfach besetzte zu bindenden Elektronenwolken, so lässt sich z. B. das Schwefelsäure-Molekül, wie in **Abbildung 1** dargestellt, zeichnen. Da dieses Molekül jedoch nicht existiert, ist eine Erweiterung des ersten Merksatzes nötig: Statt die sechs Valenzelektronen eines Sauerstoff-Atoms auf zwei einfach und zwei doppelt besetzte Wolken zu verteilen, kann man sie drei doppelt besetzten Wolken zuordnen (**Abb. 2**).

Diese „Manipulation“ ist möglich, da es sich bei der Verteilung der Valenzelektronen auf einfach und doppelt besetzte Wolken um eine Modellvorstellung handelt. Das stark elektronegative Sauerstoff-Atom kann nun ein nicht bindendes Elektronenpaar, z. B. von einem Schwefel-, Chlor-, Stickstoff- usw. Atom, zu sich herüberziehen und so eine polare Elektronenpaarbindung bilden. Auf diese Weise lassen sich z. B. die Lewis-Formeln eines Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Moleküls sowie eines Phosphat-Ions einschließlich der Partialladungen herleiten (**Abb. 3**).

Von koordinativen Bindungen zu sprechen und den gebundenen Atomen Formalladungen zuzuschreiben, ist unnötig und irreführend. Schließlich werden die ursprünglich nicht bindenden Elektronenpaare, z. B. des Schwefel-Atoms im Schwefelsäure-Molekül, sowohl vom Atomrumpf des Schwefel- wie auch des Sauerstoff-Atoms angezogen. Das neue bindende Elektronenpaar gehört zu beiden Atomen. Die Änderung der Verteilung der Valenzelektronen auf Elektronenwolken ist nichts anderes als die Erweiterung einer Modellvorstellung und folglich ein gutes Beispiel für das „Denken in Modellen“.

Mit diesem didaktischen Kniff können zahlreiche Lewis-Formeln von Molekülen und Ionen gezeichnet werden, für die die Überlagerung einfach besetzter Wolken nicht mehr genügt:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  usw. Durch diesen Kniff wird die Oktettregel obsolet: Die Bildung gemeinsamer Elektronenpaare beruht auf der Zunahme elektrostatischer Kräfte (Prinzip vom Energieminimum). Verwendet man hingegen die Oktettregel, so erschöpft sich die Herleitung der Summenformeln von Molekülen auf das Abzählen von Elektronen, ohne das eigentliche Wesen einer Elektronenpaarbindung verstanden zu haben.

## 3. Systeme konjugierter Doppelbindungen sowie Bindungslängen weisen auf Bindungselektronen mit einem vergrößerten Aufenthaltsraum hin.

Bei der Behandlung von Benzol und seiner Derivate zeigen sich erstaunliche experimentelle Beobachtungen. Lässt man Methylbenzol mit Bromwasser reagieren, so kommt es zu einer Substitution und nicht zu einer Addition. Außerdem sind die gemessenen Bindungslängen zwischen den C-Atomen des Rings alle gleich lang

und zwar kürzer als Einfach- und länger als Doppelbindungen. Verknüpft mit dem Röntgenstrukturdiagramm des Benzolrings, lässt sich folgern, dass sechs Elektronen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen, die sich über den gesamten Ring erstreckt. Dies bedeutet für die Elektronen geringere abstoßende Kräfte und damit einen energieärmeren Zustand. Im Unterricht ist es so möglich, Grenzformeln einzuführen, die Farbigkeit organischer Moleküle zu verstehen, die Stärke von Carbonsäuren verständlich zu machen (Delokalisierung im Carboxylat-Ion), den Energiegehalt von ATP zu begründen usw. Hinweise auf eine Delokalisierung sind Systeme konjugierter Doppelbindungen sowie Bindungslängen, deren Werte sich zwischen Einfach- und Doppelbindungen bewegen.

In vielen Chemielehrgängen wird die Delokalisierung im Benzolring mithilfe von Hybridorbitalen eingeführt [2]: Drei  $sp^2$ -Hybridorbitale bilden mit zwei benachbarten C-Atomen und einem H-Atom Elektronenpaarbindungen, während die nicht hybridisierten p-Orbitale eine Elektronenwolke bilden, die sich über den gesamten Kohlenstoffring erstreckt. Da es sich bei Hybridorbitalen jedoch um mathematische Konstrukte handelt (s. o.), die ein Verständnis der Grundlagen der Quantenchemie voraussetzen, lassen sie sich nicht ohne Weiteres erarbeiten. Zudem wird der falsche Eindruck erweckt, dass sich die Struktur eines Moleküls aus der Struktur eines Atoms herleiten lässt. Im Unterschied zu dieser Vorgehensweise benötigt der eingangs vorgestellte Weg über Experimente und experimentelle Daten keine weiteren „Hilfskonstrukte“.

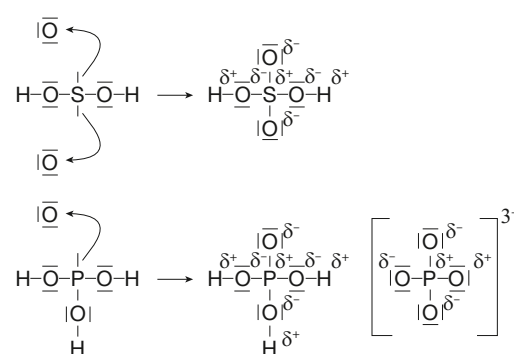
#### 4. Bei der Reaktion zwischen Metallen und Nichtmetallen geben die Atome der Hauptgruppenmetalle ihre Valenzelektronen vollständig ab, während die Nichtmetallatome die maximale Elektronenzahl ihrer Valenzschale (acht, Wasserstoff-Atome zwei) erreichen.

Die Atomrümpfe der Metallatome sind groß und schwach geladen, die der Nichtmetallatome klein und stark

geladen. Der dadurch bedingte Unterschied der anziehenden Kräfte auf Elektronen bewirkt bei der Reaktion Metall mit Nichtmetall einen Elektronenübergang zwischen den Atomen. Die nach allen Raumrichtungen wirkenden anziehenden Kräfte zwischen den dabei gebildeten positiven Metall- und den negativen Nichtmetallionen liefern deutlich mehr Energie (Gitterenthalpie) als zur Bildung der Ionen aus den Metallen und Nichtmetallen nötig ist. Die Reaktionen zwischen Metallen und Nichtmetallen sind deshalb immer exotherm. Auch hier zeigt sich, dass die Salzbildung aufs Engste mit den Coulomb-Kräften verknüpft ist. Nicht das Erreichen einer Achterschale führt z. B. zu mehrfach negativ geladenen Ionen, sondern die dadurch frei werdende hohe Gitterenthalpie ist der Grund für die Bildung der energiereichen Ionen. Verwendet man dann noch den Ausdruck Edelgaszustand anstatt Oktettregel, so wird oft suggeriert, dass alle Ionen mit acht Valenzelektronen einen energieärmeren Zustand gegenüber den Atomen darstellen. Alle positiv und mehrfach negativ geladenen Ionen sind jedoch energiereicher als die Atome, aus denen sie gebildet werden (vgl. S. 2ff. in diesem Heft). Ladung und Größe der Ionen eines Salzes bestimmen gemäß dem Coulomb-Gesetz deren Gitterenergie, Gitterstruktur, Hydrationsenergie, Schmelz- und Siedetemperatur, Löslichkeit usw.

#### 5. Die Metallatome bilden ein (Metall-) Gitter aus den positiven Atomrümpfen und den dazwischen frei beweglichen Bindungselektronen.

Wegen der großen und niedrig geladenen Atomrümpfe werden die Bindungselektronen von Metallatomen nur schwach gebunden, sie sind frei beweglich („Elektronengas“) und deshalb nicht mehr einem bestimmten Atomrumpf in einem Atomgitter zuzuordnen. Schmelz- und Siedetemperaturen der Metalle sind, ebenfalls entsprechend dem Coulomb-Gesetz, von der Größe und den Ladungen der Atomrümpfe abhängig. Die Oktettregel bzw. der Edelgaszustand sind bei der Betrachtung der Metallgitter



### 3 | Ableitung von Lewis-Formeln ohne Oktettregel

fehl am Platz. Es macht keinen Sinn, zu argumentieren, dass die Metallatome der Hauptgruppenelemente ihre Valenzelektronen deshalb schwach binden, weil die vorletzte Elektronenschale acht Elektronen und damit das Oktett aufweist.

## Fazit

Die vorgestellten Grundlagen sowie die fünf Faustregeln zur Verbindungsbildung genügen, um praktisch alle Inhalte eines Chemielehrgangs zur Bindungslehre in der Oberstufe zu verstehen (wie z. B. die unterschiedlichen Bindungs- und Bildungsenthalpien, die Reaktionsenthalpien, die Gitterenthalpien, die Stärke von Säuren und Basen; die Stärke von Reduktoren und Oxidatoren; die Löslichkeit von Salzen usw.). Wie gezeigt wurde, benötigt man dabei nichts weiter als die Coulomb-Kräfte und die ungeordnete Teilchenbewegung, die in einer späteren Phase des Chemieunterrichts in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zusammengefasst werden.

## Literatur

- [1] Baars, G.; Deuber, R.: Chemie für das Grundlagenfach am Gymnasium. 1. Aufl. hep-Verlag, Bern 2017
- [2] Baars, G.: Systeme delokalierter Elektronen. PdN-Chemie/ChiS 3/64, S21–26